SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN UNGESÄTTIGTER PERFLUORALKANSULFONE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Friedrich Wilhelm Massa

aus Sigmaringen

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548921_0028

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN UNGESÄTTIGTER PERFLUORALKANSULFONE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Friedrich Wilhelm Massa

aus Sigmaringen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 14.2.1980

Dekan:	Prof.Dr.M.Hanack
1.Berichterstatter:	Prof.Dr.M.Hanack
2.Berichterstatter:	Prof.Dr.E.Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Professor Dr.M.Hanack durchgeführt, dem ich für seine Unterstützung danke.

Für Margarethe

INHALT

		Seite
1	Theoretischer Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.1.1	Allgemeines über die Triflylgruppe	1
1.1.2	Synthesemöglichkeiten für Triflone (Nonaflone)	2
1.1.2.1	mit Hilfe von Triflinaten (Nonaflinaten)	2
1.1.2.2	über metallorganische Verbindungen	4
1.1.2.3	Triflone durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung	5
1.1.2.4	Oxydation von Sulfiden	6
1.1.2.5	Vergleich der Synthese perfluorierter und nichtfluorierter Sulfone	9
1.1.3	Chemische Eigenschaften der Perfluoralkansulfone	10
1.1.3.1	Das Triflinatanion als Abgangsgruppe	10
1.1.3.2	Nukleophile Addition und Cycloaddition	10
1.1.3.3	α-CH-Azidität und α-Alkylierung	11
1.1.3.4	Nukleophile Addition an ein aromatisches Triflon	12
1.1.3.5	Entfernung der Triflylgruppe	12
1.1.4	Neuere Arbeiten über Triflone und Nonaflone	14
1.1.4.1	Vinylperfluoralkansulfone	14
1.1.4.2	Versuche zur Synthese von Cycloheptatrienylperfluoralkansulfonen	17
1.1.4.3	Synthese eines Allylnonaflones	19
1.1.5	Vergleichende Betrachtung von Triflonen und Nonaflonen	19
1.2	Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit	20
1.3	Synthese und Eigenschaften von Phenyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen und Alkyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen	23
1.3.1	Synthese von Phenyl- und Alkyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen	23
1.3.1.1	Phenyl(triflyl)acetylen 11	23
1.3.1.2	Phenyl(nonaflyl)acetylen 12	24
1.3.1.3	n-Propyl(nonaflyl)acetylen 18a und n-Propyl(triflyl)acetylen 18b	24
1.3.1.4	Methyl(triflyl)acetylen 19	25

1.3.1.5	Darstellung der Anhydride	25
1.3.1.6	Andere Synthesemethoden und Nebenreaktionen	26
1.3.2	Eigenschaften von Phenyl- und Alkyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen	28
1.3.2.1	DIELS-ALDER-Reaktionen	28
1.3.2.1.1	Additionen an Tetraphenylcyclopentadienon und 1,3-Diphenylisobenzofuran	29
1.3.2.1.2	Additionen an Cyclopentadien	34
1.3.2.1.3	Diskussion der Ergebnisse aus den kinetischen Messungen	36
1.3.2.2	1,3-Dipolare Cycloadditionen	36
1.3.2.2.1	Addition von Diazomethan an Phenyl(triflyl)acetylen 11	37
1.3.2.2.2	Addition von Diazoessigester an Phenyl(triflyl)acetylen 11	38
1.3.2.2.3	Zur ^{1}H-NMR-Spektroskopie der Pyrazole 25 und 27	38
1.3.2.2.4	Diskussion der Ergebnisse	39
1.3.2.3	Nukleophile Addition	39
1.3.2.3.1	Addition von Wasser an Phenyl(triflyl)acetylen 11	39
1.3.2.3.2	Addition von Ethanol an Phenyl(triflyl)acetylen 11	40
1.3.2.3.3	Diskussion der Ergebnisse	41
1.3.2.4	Versuche zur katalytischen Cyclisierung von Phenyl(triflyl)acetylen 11	41
1.4	Weitere Syntheseversuche von Perfluoralkansulfonylacetylenen	42
1.4.1	Versuche zur Synthese von Bis(triflyl)acetylen 32	42
1.4.2	Versuche, ein Bis(perfluoralkansulfonyl)acetylen in situ abzufangen	44
1.4.3	Versuche zur Synthese von Ethoxycarbonyl(triflyl)acetylen 37	46
1.4.4.	Versuche zur Darstellung von Ethoxy(triflyl)acetylen 39 und Ethoxy(nonaflyl)acetylen 40	47

1.4.5	Versuche zur Darstellung von p-Methoxy-(triflyl)acetylen (Anisyltriflylacetylen)41	48
1.5	Synthese eines Perfluoralkansulfonylallenes	49
1.5.1	Darstellungsversuche mit Hilfe von Sulfinaten	49
1.5.2	Versuche zur Synthese von Allenen aus Alkyl-(triflyl)acetylenen durch Propargylumlagerung	51 51
1.5.3	Synthese von 1-Phenyl-3-triflylpropadien 47	52
1.5.4	Addition von 1-Phenyl-3-triflylpropadien 47 an Cyclopentadien	53
1.6	Zusammenfassung	54
2	Experimenteller Teil	58
2.1	Verwandte Geräte	58
2.2	Vorbemerkungen	58
2.3	Synthesen	58
2.3.1	Darstellung von Reagentien und Katalysatoren	58
2.3.1.1	Trifluormethansulfonsäureanhydrid 16	58
2.3.1.2	Triflylimidazolid 21	59
2.3.1.3	Nonafluor-n-butansulfonsäureanhydrid 17	59
2.3.1.4	Kaliumtriflinat	60
2.3.1.5	Triethylammoniumnonaflinat	60
2.3.1.6	Silbernonaflinat 45	60
2.3.1.7	Silbertrifluormethansulfid	61
2.3.1.8	Etherische Lösung von Diazomethan	61
2.3.1.9	Diazoessigester (Ethyldiazoacetat)	61
2.3.1.10	Palladium(II)bis(benzonitril)dichlorid	62
2.3.1.11	Nickel(0)bis(triphenylphosphin)dicarbonyl	62
2.3.2	Synthese von Phenyl- und Alkyl(perfluor-alkansulfonyl)acetylenen	62
2.3.2.1	Phenyl(triflyl)acetylen 11	62
2.3.2.2	Phenyl(nonaflyl)acetylen 12	64
2.3.2.3	n-Propyl(nonaflyl)acetylen 18a	66
2.3.2.4	n-Propyl(triflyl)acetylen 18b	67
2.3.2.5	Methyl(triflyl)acetylen 19	69
2.3.3	Eigenschaften von Phenyl-und Alkyl(perfluor-	71

alkansulfonyl)acetylenen

2.3.3.1 Addition von Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) an Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 — 71

2.3.3.2 Addition von 1,3-Diphenylisobenzofuran an Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 — 72

2.3.3.3 Addition von 1,3-Diphenylisobenzofuran an n-Propyl(nonaflyl)acetylen 18a — 74

2.3.3.4 Kinetische Messung der Addition von Phenyl-(triflyl)acetylen 11 an Tetracyclon — 75

2.3.3.5 Kinetische Messung der Addition von Phenyl-(nonaflyl)acetylen 12 an Tetracyclon — 78

2.3.3.6 Kinetische Messung der Addition von Phenyl-(triflyl)acetylen 11 an Cyclopentadien — 81

2.3.3.7 Kinetische Messung der Addition von Phenyl-(nonaflyl)acetylen 12 an Cyclopentadien — 83

2.3.3.8 Charakterisierung der Cyclopentadien-Addukte von Phenyl(triflyl)acetylen 11 und Phenyl-(nonaflyl)acetylen 12 — 86

2.3.3.9 Addition von Diazomethan an Phenyl(triflyl)-acetylen 11 — 89

2.3.3.10 Addition von Diazoessigester (Ethyldiazo-acetat) an Phenyl(triflyl)acetylen 11 — 92

2.3.3.11 Addition von Wasser an Phenyl(triflyl)-acetylen 11 — 93

2.3.3.12 Addition von Ethanol an Phenyl(triflyl)-acetylen 11 — 95

2.3.4 Versuche zur Isolierung des Cyclopentadien-adduktes eines Bis(perfluoralkansulfonyl)-acetylenes — 96

2.3.5 Synthese von 1-Phenylprop-1-in-3-ylnona-flinat 43 — 102

2.3.6 Synthese von 1-Phenyl-3-triflylpropadien 47 — 105

2.3.7 Addition von Cyclopentadien an 47 — 108

Literatur — 110

Lebenslauf — 114

Vorbemerkung zur Nomenklatur :

Zur Vereinfachung der oft umständlichen Bezeichnung der perfluorierten Verbindungen werden folgende Definitionen verwendet :

Trifluormethansulfon	=	Triflon	(R-Tf)
Trifluormethansulfonyl-	=	Triflyl-	(Tf-)
Trifluormethansulfonat	=	Triflat	(R-OTf)
Trifluormethansulfinat	=	Triflinat	
Nonafluor-n-butansulfon	=	Nonaflon	(R-Nf)
Nonafluor-n-butansulfonyl-	=	Nonaflyl-	(Nf-)
Nonafluor-n-butansulfonat	=	Nonaflat	(R-ONf)
Nonafluor-n-butansulfinat	=	Nonaflinat	
R_f-	=	Perfluoralkyl-	
R_fSO_2-	=	Perfluoralkansulfonyl-	

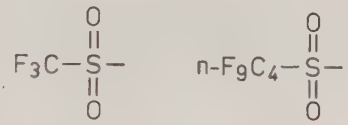
Verwendete Abkürzungen :

Ar	=	Aryl
Bu	=	Butyl
Cp	=	Cyclopentadien
DC	=	Dünnschichtchromatographie
DMF	=	Dimethylformamid
Et	=	Ethyl
h	=	Stunde
HMPT	=	Hexamethylphosphorsäuretriamid
ICA	=	Isopropylcyclohexylamin
Im	=	Imidazolid
Kp.	=	Kochpunkt
Me	=	Methyl
Nf	=	Nonaflyl
Pa	=	Pascal (SI-Einheit des Druckes, 1torr=133,322Pa)
Ph	=	Phenyl
Py	=	Pyridin
R_f	=	Perfluoralkyl
R_F	=	"ratio of fronts" (DC)
RT	=	Raumtemperatur
Schmp.	=	Schmelzpunkt
Tf	=	Triflyl
TfO	=	Triflat
THF	=	Tetrahydrofuran
TMS	=	Tetramethylsilan

1. Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Elektronenanziehende Substituenten finden in der organischen Chemie bei vielerlei Reaktionen Verwendung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften einiger ungesättigter Trifluormethansulfone und Nonafluor-n-butansulfone (im Folgenden kurz als Triflone und analog Nonaflone bezeichnet, siehe Vorbemerkung).



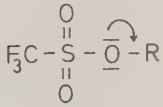
(1)

Die Trifluormethansulfonyl-Gruppe (Triflyl) ist seit mehr als 20 Jahren als stärkster elektronenanziehender neutraler Substituent bekannt [1,2]. Schon 1957 synthetisierten GRAMSTAD und HASZELDINE [1] Methyltriflon und Bistriflylmethan. Letzteres stellt die stärkste bekannte CH-azide Verbindung überhaupt dar, wie auch später von BORDWELL et.al.[2] durch Messung von pK_a-Werten bestätigt wurde.

1.1.1 Allgemeines über die Triflyl-Gruppe

Die Triflyl-Gruppe (Tf-) darf nicht mit der Triflat-Gruppe (TfO-) verwechselt werden. Die Triflat- und ebenso die Nonaflat-Gruppe finden als "Superabgangsgruppen" in Solvolysereaktionen Verwendung [3-5], insbesondere zur Erzeugung von Vinylkationen [5-7]. Das Triflatanion (TfO^-) ist eine bessere Abgangsgruppe als das Triflinatanion (Tf^-), welches energiereicher ist. Dennoch ist der elektronenanziehende Effekt der Triflyl-Gruppe stärker als der der Triflat-Gruppe [8]. Denn das zusätzliche O-Atom in der Triflat-Gruppe schwächt erstens den induktiven Effekt der Tf-Gruppe durch den vergrößerten Abstand, zum zweiten wirkt der Donoreffekt

dieses O-Atoms [9] dem induktiven Effekt der Gruppe entgegen:



(2)

Die Hammet- (σ_p) und Taft-Konstanten (σ_R,σ_I) für die Substituenten Tf- und TfO- spiegeln die oben diskutierten Verhältnisse wieder [9]:

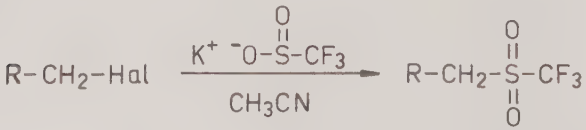
	σ_p	σ_R	σ_I
TfO-	+0,47	-0,36	+0,84
Tf-	+0,93	+0,22	+0,69

(3)

Die extrem starke elektronenanziehende Wirkung der Triflyl-Gruppe basiert nicht nur auf dem induktiven Effekt, sondern, wie BORDWELL [2] fand, auch auf einer ausgeprägten Konjugationsfähigkeit. Diese wird mit einer verbesserten Überlappung der 3d-Orbitale des S-Atoms mit den 2p-Orbitalen der O-Atome erklärt. Der elektronenanziehende CF_3-Rest verursacht ein Schrumpfen der 3d-Orbitale des S-Atoms, wodurch die verbesserte Überlappung zustande kommt. Die Konjugationsfähigkeit der Triflyl-Gruppe ist z.B. wesentlich grösser als die der Benzolsulfonyl-Gruppe [2].

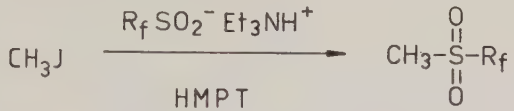
1.1.2 Synthesemöglichkeiten für Triflone (Nonaflone)

1.1.2.1 mit Hilfe von Triflinaten (Nonaflinaten)
Primäre Halogenide lassen sich mit Kaliumtriflinat zu Triflonen umsetzen [8,10]:



(4)

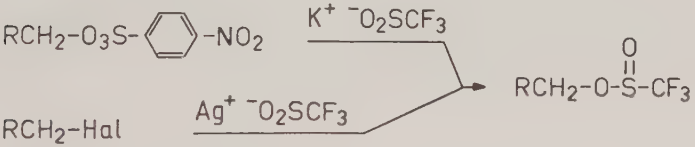
Im Falle von Methyljodid sind auch Triethylammoniumsulfinate als Reagentien eingesetzt worden [11]:



$$CH_3J \xrightarrow[HMPT]{R_fSO_2^-\,Et_3NH^+} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-R_f \qquad (5)$$

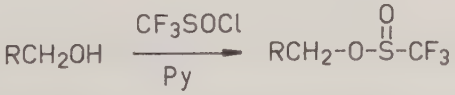
($R_f = CF_3,\ n\text{-}C_4F_9$)

Verwendet man p-Nitrobenzolsulfonate (Nosylate) als Substrat oder Silbertriflinat als Reagens, verläuft die Reaktion mehr nach einem S_N1-Mechanismus, wodurch man Triflinate erhält [8,12]:



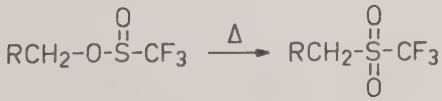
$$\begin{matrix} RCH_2\text{-}O_3S\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \\ RCH_2\text{-}Hal \end{matrix} \xrightarrow[Ag^+\ ^-O_2SCF_3]{K^+\ ^-O_2SCF_3} RCH_2\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{S}\text{-}CF_3 \qquad (6)$$

Ein anderer Weg zu Triflinaten ist die Veresterung von primären Alkoholen mit Trifluormethansulfinylchlorid [10]:



$$RCH_2OH \xrightarrow[Py]{CF_3SOCl} RCH_2\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{S}\text{-}CF_3 \qquad (7)$$

Im allgemeinen lassen sich Triflinate in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie HMPT, DMF, Acetonitril bei Temperaturen von 25-145 °C thermisch zu Triflonen umlagern [10]:



$$RCH_2\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{S}\text{-}CF_3 \xrightarrow{\Delta} RCH_2\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}\text{-}CF_3 \qquad (8)$$

Die Synthese der im Abschnitt 1.2.1 genannten Reagentien ist im Folgenden beschrieben:

Perfluoralkansulfinsäuren lassen sich durch Reduktion von Perfluoralkansulfonylhalogeniden darstellen. So werden die Sulfonylfluoride mit Hydrazinhydrat [11] oder Natriumsulfit [13], die Sulfonylchloride mit Zinkpulver [14] oder Kaliumjodid [8] reduziert. Durch Neutralisation mit Alkalicarbonat, Silbercarbonat oder Triethylamin entstehen die Alkali-, Silber- oder Triethylammoniumperfluoralkansulfinate.
Trifluormethansulfinylchlorid CF_3SOCl kann durch Oxydation von Trifluormethansulfenylchlorid CF_3SCl mit m-Chlorperbenzoesäure erhalten werden [15]. Ein anderer Weg ist die Reaktion von Mesytilensulfonylchlorid mit Kaliumtriflinat, welche (vermutlich über ein intermediäres gemischtes Anhydrid der Mesitylensulfonsäure und der Trifluormethansulfinsäure) direkt zum Trifluormethansulfinylchlorid führt [10].

1.1.2.2 über metallorganische Verbindungen.

Triflone sind auch mit Hilfe von elektrophilen Reagentien wie Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Trifluormethansulfonylhalogeniden über GRIGNARD-Verbindungen oder Alkalimetallorganische Verbindungen zugänglich.

$$R\text{-}M \xrightarrow{Tf_2O\ ,\ TfHal} R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\text{-}CF_3 \qquad (9)$$

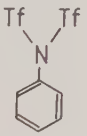
(M = Li, MgCl, MgBr, MgJ ; Hal = F, Cl)

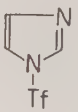
Die erste derartige Synthese war die bereits erwähnte Darstellung von Methyltriflon und Bistriflylmethan [1]:

$$CH_3MgJ \xrightarrow{TfF} CH_3Tf + Tf\text{-}CH_2\text{-}Tf \qquad (10)$$

Die Synthese wurde später durch die Verwendung von Methylmagnesiumchlorid verbessert [16,17].

Die Synthese der elektrophilen Reagentien ist in der Literatur beschrieben:
Trifluormethansulfonsäureanhydrid wird durch Umsetzen der Säure mit P_2O_5 dargestellt [1]. Triflylfluorid wird großtechnisch durch elektrochemische Fluorierung von Methansulfonylchlorid in wasserfreiem HF erzeugt [18,19]. Triflylchlorid wird aus Trifluormethansulfonsäure oder Zinktriflat mit PCl_5 hergestellt [18,20]. Nonaflylfluorid wird ebenso wie Triflylfluorid großtechnisch hergestellt.[19] Nonafluor-n-butansulfonsäureanhydrid wird durch P_2O_5-Destillation der Säure gewonnen [21], die Säure wiederum entsteht durch alkalische Hydrolyse des Fluorides [19]. Als weniger reaktive, jedoch stabile Reagentien für Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen seien noch N,N-Bis-(triflyl)anilid [22] und Triflylimidazolid [23] erwähnt, die durch Umsetzen von Tf_2O mit Anilin bzw. Imidazol zugänglich sind:

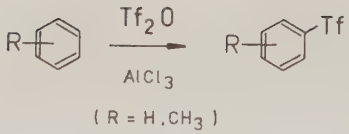




(11)

1.1.2.3 Triflone durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung

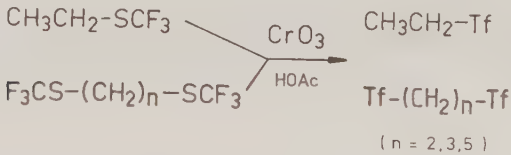
Neben der Synthese über metallorganische Verbindungen (Gl. 9, S.4) ist auch die Darstellung verschiedener aromatischer Triflone durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Tf_2O möglich [24] (im Falle des unsubstituierten und von methylsubstituierten Phenyltriflonen in guten Ausbeuten) :



(12)

1.1.2.4 Oxydation von Sulfiden

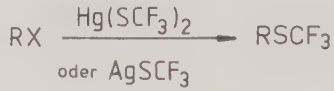
Die Oxydation von Trifluormethansulfiden führt oft in guten Ausbeuten zu Triflonen. Chromtrioxid [25,26] und Trifluorperessigsäure [27] finden als Oxydationsmittel Verwendung.



(13)

Für die Darstellung der Trifluormethansulfide bieten sich folgende Möglichkeiten:

Alkylbromide und -jodide lassen sich mit Quecksilberbis-(trifluormethansulfid) oder Silbertrifluormethansulfid zu den entsprechenden Alkyltrifluormethansulfiden umsetzen [25, 28-30]:

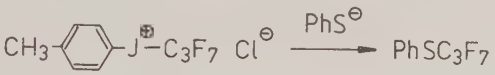


(14)

Aromatische Trifluormethansulfide (Trifluormethylthioether) können aus Aryljodiden und Kupfer(I)trifluormethansulfid dargestellt werden [31,32]:

$$ArJ \xrightarrow{CF_3SCu(I)} ArSCF_3 \qquad (15)$$

Eine neuere Synthese von aromatischen Heptafluor-n-propylthioethern [33] geht von Thiophenolen aus, die nach Gl.16 mit Aryl(heptafluor-n-propyl)jodoniumchloriden umgesetzt werden:

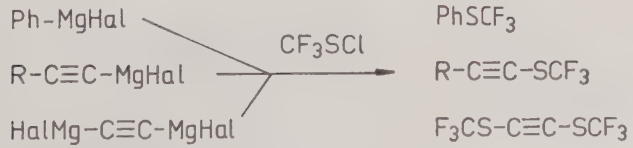


(16)

Außer den genannten Metalltrifluormethansulfiden werden auch Trifluormethanthiol, Trifluormethansulfenylchlorid zur Einführung der Trifluormethansulfid-Gruppe verwendet.[34,26]

$$CF_3SH + CH_2{=}CH{-}CHO \longrightarrow CF_3S{-}CH_2CH_2{-}CHO$$
$$CF_3SCl + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CF_3S{-}CH_2CH_2{-}Cl \qquad (17)$$

Auch mit GRIGNARD-Verbindungen lässt sich Trifluormethansulfenylchlorid umsetzen [35,36]:



(18)

Auch aus Trichlormethylthioethern lassen sich durch Austausch der Chloratome gegen Fluoratome Trifluormethylthio-

ether darzustellen. Aus Methyl(trichlormethansulfid), synthetisiert aus Dimethylsulfid und PCl_5 [37] oder Sulfurylchlorid [38], entsteht durch Fluorierung mit Antimontrifluorid Methyl(trifluormethansulfid) [37] (Gl.19). Thioanisol lässt sich mit Chlor in Phenyl(trichlormethansulfid) überführen, welches mit Antimonpentafluorid zu Phenyl(trifluormethansulfid) fluoriert wird (Gl.20) [39].

$$CH_3SCH_3 \xrightarrow[\text{oder } SO_2Cl_2]{PCl_5} CCl_3SCH_3 \xrightarrow{SbF_3} CF_3SCH_3 \qquad (19)$$

$$CH_3SPh \xrightarrow{Cl_2} CCl_3SPh \xrightarrow{SbF_5} CF_3SPh \qquad (20)$$

Die Synthese der Reagentien zur Darstellung der Trifluormethansulfide ist im Folgenden aufgeführt:

Silbertrifluormethansulfid und Quecksilberbis(trifluormethansulfid) werden aus Silberfluorid bzw. Quecksilber(II)-fluorid und Schwefelkohlenstoff im Autoklaven synthetisiert [28,40,41]:

$$CS_2 + 3\,AgF \xrightarrow[200-250\,°C]{} CF_3SAg + Ag_2S \qquad (21)$$

$$2\,CS_2 + 3\,HgF_2 \longrightarrow (CF_3S)_2Hg + 2\,HgS \qquad (22)$$

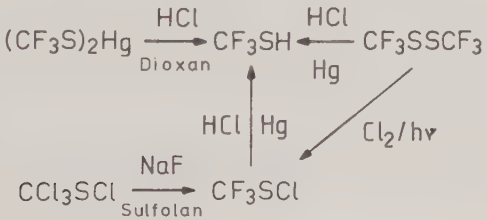
Quecksilberbis(trifluormethansulfid) entsteht auch durch Bestrahlen von Bis(trifluormethyl)disulfid in Gegenwart von Quecksilber [42]:

$$CF_3SSCF_3 \xrightarrow[h\nu]{Hg} (CF_3S)_2Hg \qquad (23)$$

Kupfer(I)trifluormethansulfid wird durch Umsetzen von Quecksilberbis(trifluormethansulfid) mit Kupfer [40] oder Silbertrifluormethansulfid mit Kupfer(I)bromid [32] erhalten:

$$(CF_3S)_2Hg \xrightarrow{Cu} CF_3SCu \xleftarrow{CuBr} CF_3SAg \qquad (24)$$

Trifluormethanthiol kann durch Zugabe von Quecksilberbis-(trifluormethansulfid) in eine Lösung von Chlorwasserstoff in Dioxan dargestellt werden [34] (Schema 25). Durch Umsetzung von Bis(trifluormethyl)disulfid oder Trifluormethansulfenylchlorid mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Quecksilber erhält man ebenfalls Trifluormethanthiol (Schema 25).
Trifluormethansulfenylchlorid wird aus Trichlormethansulfenylchlorid mit Natriumfluorid in Sulfolan synthetisiert [26,43] (Schema 25). Das dabei als Nebenprodukt anfallende Bis(trifluormethyl)disulfid kann durch Photochlorierung ebenfalls zu Trifluormethansulfenylchlorid umgesetzt werden (Schema 25).



(25)

1.1.2.5 Vergleich der Synthese perfluorierter und nichtfluorierter Sulfone.

Die Synthesemethoden für Perfluoralkansulfone sind weitgehend dieselben wie für nichtfluorierte Sulfone, wie aus Übersichtsartikeln zu ersehen ist [44-46]. Graduelle Unter-

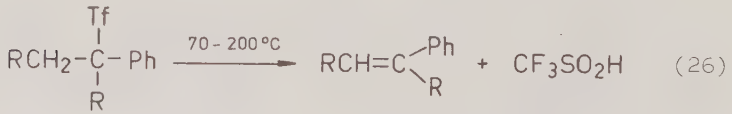
schiede können sich jedoch infolge des Effektes der elektronegativen Fluoratome ergeben. So sind beispielsweise bei der Oxydation von Trifluormethansulfiden drastischere Bedingungen anzuwenden als bei nichtfluorierten Sulfiden. Das Perfluoralkansulfinatanion hat gegenüber nichtfluorierten Sulfinaten eine wesentlich geringere nukleophile Kraft. Bei den elektrophilen Reagentien (Sulfonsäureanhydride und -halogenide) sind die perfluorierten Vertreter wesentlich aktiver als die nichtfluorierten.

1.1.3 Chemische Eigenschaften der Perfluoralkansulfone.

Die besonderen chemischen Eigenschaften der Perfluoralkansulfone werden weitgehend von der extremen elektronenanziehenden Wirkung der Perfluoralkansulfonyl-Gruppen (s.1.1) bestimmt. Da diese Gruppen in sich stabile Substituenten darstellen, die, sobald sie nicht mehr gebraucht werden, leicht wieder entfernt werden können [12], eröffnen sich über die Perfluoralkansulfone interessante synthetische Möglichkeiten, wobei infolge des Raumbedarfs der Sulfonyl-Gruppen jedoch sterische Gesichtspunkte nicht außer Acht gelassen werden dürfen.

1.1.3.1 Das Triflinatanion als Abgangsgruppe.

Das Triflinatanion kann nicht nur als Nukleophil zur Synthese von Triflonen (s.1.2.1) eingesetzt werden, es kann auch als Abgangsgruppe aus Triflonen wieder entfernt werden [12], z.B.:

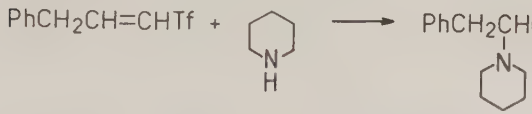


(26)

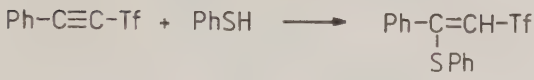
1.1.3.2 Nukleophile Addition und Cycloaddition.

Olefinische und acetylenische Triflone addieren sehr

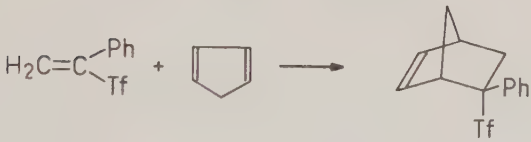
leicht Nukleophile und sind gute Dienophile in DIELS-ALDER-Reaktionen [8,47]:



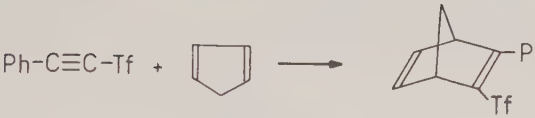
(27)



(28)



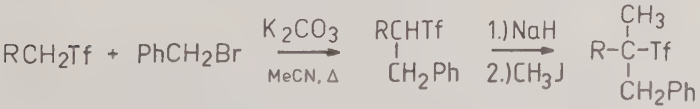
(29)



(30)

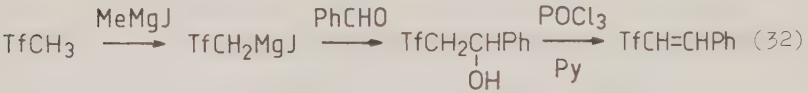
1.1.3.3 α-CH-Azidität und α-Alkylierung

Triflone weisen extrem starke α-CH-Azidität auf. Wie schon anfangs erwähnt, stellt z.B. Bis(triflyl)methan die stärkste bekannte CH-azide Verbindung dar [1,2]. Der pK_a-Wert dieses Disulfones liegt bei -1.[17] Infolge dieser Eigenschaft der Triflone lassen sich sehr leicht α-Alkylierungen unter Verwendung milder Basen durchführen [8]:



(31)

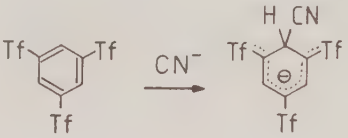
Mit Hilfe von GRIGNARD-Verbindungen können Triflone an Aldehyde oder Ketone addiert werden, die entstehenden ß-Hydroxytriflone können leicht zu Vinyltriflonen dehydratisiert werden. So ist z.B. aus Methyltriflon und Benzaldehyd ß-Styryltriflon dargestellt worden [48]:



(32)

1.1.3.4 Nukleophile Addition an ein aromatisches Triflon.

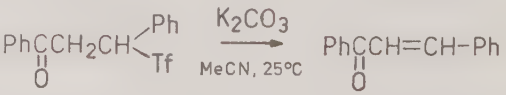
Einen interessanten Fall einer nukleophilen Addition an ein aromatisches Triflon fand Yagupolskii [49]: Durch Addition von Cyanid an 1,3,5-Tris(triflyl)benzol erhielt er einen σ-Komplex vom MEISENHEIMER-Typ:



(33)

1.1.3.5 Entfernung der Triflyl-Gruppe

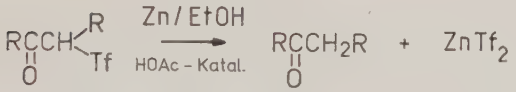
Eliminierung von Sulfinsäure:
Außer der bereits in Abschnitt 1.3.1 erwähnten Möglichkeit, durch thermische Eliminierung von Trifluormethansulfinsäure die Triflyl-Gruppe zu entfernen, bestehen auch Möglichkeiten, durch Basen unter milden Bedingungen Sulfinsäure abzuspalten [12]:



(34)

Reduktion von Triflonen [12]:
Durch Reduktion mit RANEY-Nickel oder Zink/Ethanol kann die Tf-Gruppe durch ein H-Atom ersetzt werden:

(35)

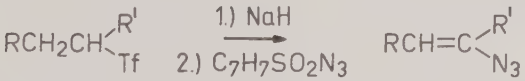


(36)

Die einzige Ausnahme ist die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, welche keine C-S-Spaltung, sondern nur gewöhnliche Reduktion zum Thiol bewirkt:

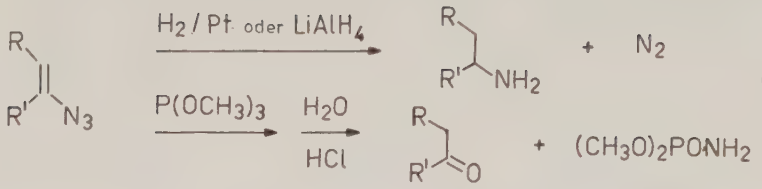
(37)

Oxydation:
Durch milde Oxydation mit p-Toluolsulfonylazid kann das α-Carbanion eines Triflones unter Eliminierung von Triflinat und p-Toluolsulfinat zu einem Vinylazid übergeführt werden [12]:



(38)

Das Vinylazid kann reduktiv zu einem gesättigten primären Amin umgesetzt werden. Mit Trimethylphosphit und anschliessender Hydrolyse werden Ketone oder Aldehyde erhalten:



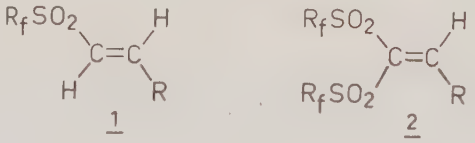
(39)

1.1.4 Neuere Arbeiten über Triflone und Nonaflone.

Parallel zur vorliegenden Arbeit wurden in unserem Arbeitskreis verschiedene Untersuchungen über Triflone und Nonaflone durchgeführt:

1.1.4.1 Vinylperfluoralkansulfone

HANACK und LAPING [50-53] haben Synthesemöglichkeiten und Cycloadditionen von verschiedenen Vinylperfluoralkansulfonen (1) und Vinylidenbis(perfluoralkansulfonen) (2) untersucht.



(40)

1a: $R_f = C_4F_9$, R = H
1b: $R_f = CF_3$, R = H
1c: $R_f = C_4F_9$, R = Ph

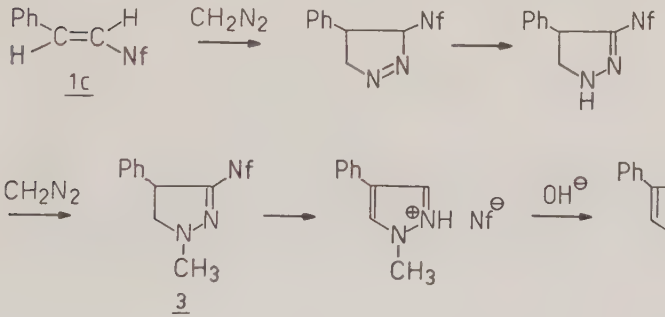
2a: $R_f = C_4F_9$, R = H
2b: $R_f = CF_3$, R = Ph
2c: $R_f = C_4F_9$, R = Ph

Durch DIELS-ALDER-Addition dieser Verbindungen an 2,3-Dimethylbutadien waren vergleichende Betrachtungen über die Dienophilie der Verbindungen möglich:

	Temperatur	Zeit
1a	RT	2 Tage
1c	100°C	10 Tage
2b	RT	1 h

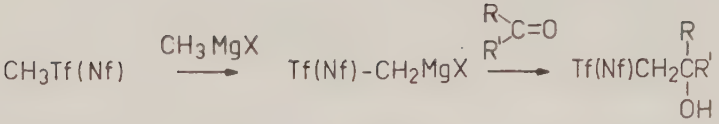
(41)

Es zeigte sich, daß diese Perfluoralkansulfone, vor allem das Disulfon 2b sehr hohe Dienophilie aufwiesen.
Als weitere Cycloaddition wurde die 1,3-dipolare Addition von Diazomethan an trans-ß-Styrylnonaflon (1c) untersucht. Die Umsetzung erfolgte sehr leicht und lieferte ein Gemisch eines N-Methylpyrazolines (3) mit einem N-Methylpyrazol (4).



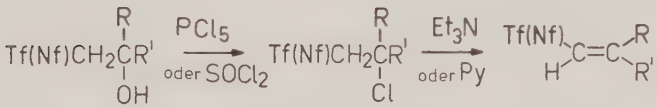
(42)

Zum einen bewirkt die Nonaflyl-Gruppe eine so starke Polarisierung der Doppelbindung des Styrylnonaflons (1c), daß die Addition regiospezifisch erfolgt. Zum anderen erhöht die Nf-Gruppe die NH-Azidität des unmethylierten Pyrazolines so stark, daß dieses sofort methyliert wird. Dies wurde bei 2-Pyrazolinen bisher nicht beobachtet.
Die Synthese der genannten Vinylsulfone (1) gelang am besten durch Kondensation von Methyltriflon (Methylnonaflon) mit Aldehyden und Ketonen: Über GRIGNARD-Verbindungen wurden zunächst ß-Hydroxysulfone dargestellt (Gl.43), welche entweder direkt (Gl.44) oder über den Umweg des ß-Chlorsulfones (Gl.45) dehydratisiert wurden:



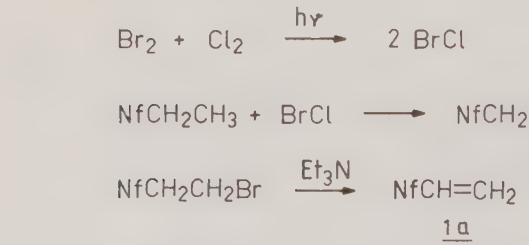
(43)

(44)



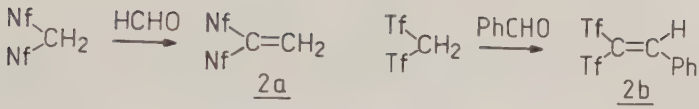
(45)

Lediglich im Falle des unsubstituierten Vinylnonaflones (1a) erwies sich eine andere Synthesemethode als geeigneter: Unter dem Einfluss von Licht und Hitze lässt sich Ethylnonaflon durch ein Gemisch von Brom und Chlor zu 2-Brommethylnonaflon umsetzen, woraus durch basische Eliminierung leicht Vinylnonaflon (1a) gewonnen werden kann:



(46)

Die Synthese von Vinylidenbis(perfluoralkansulfonen) (2) gelang durch direkte Kondensation der entsprechenden Bis-(perfluoralkansulfonyl)methane mit Benzaldehyd bzw. Formaldehyd:



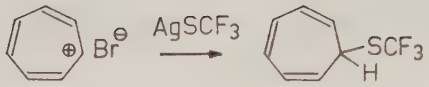
(47)

1.1.4.2 Versuche zur Synthese von Cycloheptatrienyl-Perfluoralkansulfonen.

HANACK und KÜHNLE [54-56] untersuchten den Einfluss von elektronenanziehenden Substituenten auf das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht:

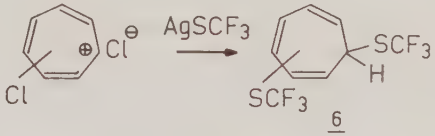
(48)

Es ist bekannt, daß mit stark elektronenanziehenden Substituenten, die gleichzeitig Konjugationsfähigkeit aufweisen, das Gleichgewicht auf die Norcaradien-Seite verlagert werden kann. Z.B. ist von 7,7'-Dicyanonorcaradien keine entsprechende Cycloheptatrien-Form darstellbar [57]. Der Versuch, eine oder zwei Perfluoralkansulfonyl-Gruppen, die die geforderten Eigenschaften aufweisen, in das Cycloheptatrien-System einzuführen, scheiterte jedoch. Es wurden nur jonogene Tropyliumsulfinate gefunden, die sich nicht zu Sulfonen umlagern ließen. Um eventuell durch Oxydation zu Sulfonen zu gelangen, wurden zunächst Trifluormethansulfide dargestellt. Tropyliumbromid ließ sich mit Silbertrifluormethansulfid umsetzen :



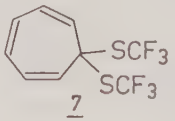
5 (49)

Überraschenderweise ließ der Cycloheptatrienyl(trifluormethyl)thioether 5 in polaren Lösungsmitteln eine Jonisierungstendenz erkennen, welche auch durch ^{1}H-NMR-Tieftemperaturmessungen untersucht wurde. Umsetzung von Chlortropyliumchlorid mit Silbertrifluormethansulfid lieferte ein Isomerengemisch von Cycloheptatrienylbis(trifluormethansulfid) 6 :



6 (50)

Die Komponenten dieses Isomerengemisches lagern über eine gemeinsame Zwischenstufe ineinander um. Bei dieser Zwischenstufe handelt es sich um das ursprünglich gewünschte Cycloheptatrienyl-7,7'-bis(trifluormethansulfid) 7 :



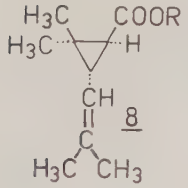
7 (51)

Oxydationsversuche des Isomerengemisches 6 mit p-Nitroperbenzoesäure bewirkten Umlagerung zum aromatischen Sechsring. Das gewünschte Sulfon war also auch so nicht zugäng-

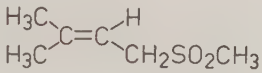
lich.

1.1.4.3 Synthese eines Allylnonaflones.

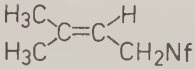
HANACK und STOLL [58,59] versuchten, mit Hilfe der Nonaflyl-Gruppe eine bereits bekannte Synthese des Insektizides Chrysanthemumsäureester 8 nach MARTEL [60] zu verbessern.



8

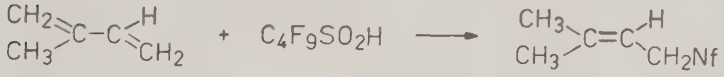


9



10 (52)

MARTEL verwendete für eine Ringschlußreaktion das Methylsulfon 9 als Synthon. Durch Ersetzen dieses Sulfones durch das entsprechende Nonaflon 10 müsste durch den aktivierenden Effekt der Nonaflyl-Gruppe der Ringschluß erleichtert werden können. Durch einfache 1,4-Addition von Nonafluor-n-butansulfinsäure an Isopren wurde eine gute Synthese des Allylnonaflones 10 gefunden :



10 (53)

1.1.5 Vergleichende Betrachtung von Triflonen und Nonaflonen.

Das bisher über Synthese und Eigenschaften von Triflonen Gesagte lässt sich prinzipiell genauso auf die Nonaflone anwenden. Der Unterschied besteht in der größeren elektronenanziehenden Wirkung der Nonaflyl-Gruppe. Die Tatsache, daß bei Solvolysereaktionen Nonaflate gegenüber Triflaten

eine um den Faktor 1,5-2,1 größere Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen [3,5-7], deutet bereits auf einen gesteigerten elektronenanziehenden Effekt der Nonaflyl-Gruppe hin. Bei allen Reaktivitätsvergleichen zwischen Triflonen und Nonaflonen muß bei letzteren eventuell mit verstärkten sterischen Hinderungen gerechnet werden, da die Nonaflyl-Gruppe noch wesentlich voluminöser als die Triflyl-Gruppe ist.

1.2 Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

In der vorliegenden Arbeit sollten Synthesemöglichkeiten und Eigenschaften von Acetylen- und Allentriflonen bzw. -nonaflonen untersucht werden.
In Analogie zu dem bereits bekannten Phenyl(triflyl)acetylen [47] 11 sollte nun auch erstmals Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 dargestellt werden.

Ph-C≡C-Tf Ph-C≡C-Nf

11 12 (54)

Durch kinetische Messungen mittels IR-Spektroskopie sollten die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Sulfone als Dienophile in DIELS-ALDER-Reaktionen miteinander verglichen werden. Damit sollten Unterschiede der Nonaflyl- und Triflyl-Gruppe hinsichtlich der elektronenanziehenden Wirkung und eventuell auch sterischer Hinderungen aufgezeigt werden. Elektronenanziehende Substituenten erhöhen bekanntlich die Reaktivität von Dienophilen [61], es sei denn , es handelte sich um den ungewöhnlichen Fall einer "inversen" DIELS-ALDER-Reaktion, wo die Verhältnisse umgekehrt liegen. Dies ist jedoch bei solchermaßen aktivierten Acetylenen nicht möglich. Auch die Auswirkung des Ersatzes der Phenyl-Gruppe in 11 bzw. 12 gegen eine Alkyl-Gruppe sollte untersucht werden. Ferner sollte versucht werden, ein Bis(perfluoralkansulfonyl)acetylen 13 zu synthetisieren.

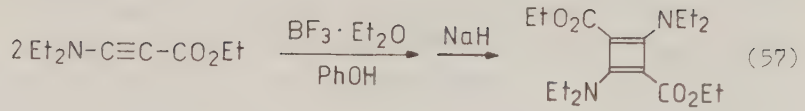
$$R_fSO_2\text{-}C{\equiv}C\text{-}SO_2R_f \qquad (55)$$

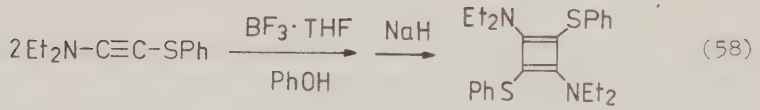
13

Eine solche Verbindung müsste ein extrem reaktives Dienophil darstellen. Sollte die Synthese nicht gelingen, sollte versucht werden, die Verbindung in situ mit einem geeigneten Reagens abzufangen. Eine andere Möglichkeit wäre, einen der beiden Perfluoralkansulfonyl-Reste in 13 durch eine weniger stark elektronenanziehende Gruppe (z.B.-COOR, -COR) zu ersetzen. Im Folgenden sollten die Reaktivität und Orientierung der 1,3-dipolaren Addition von Diazomethan und Diazoessigester an Phenyl(triflyl)acetylen 11 untersucht werden. Die Leichtigkeit der Addition und auch die Regioselektivität müssten sich durch den Einfluss der Triflyl-Gruppe erhöhen.[62] Des weiteren sollte die Reaktivität von Phenyl(triflyl)acetylen 11 gegenüber nukleophilen Reagentien (Ethanol, Wasser) getestet werden. Die Addition sollte durch den Triflylrest wesentlich erleichtert werden. Interessant wären die Eigenschaften eines Perfluoralkansulfonylacetylenes mit einer elektronenschiebenden Gruppe als zweitem Substituenten ("push-pull"-Substitution). Die Darstellung von Ethoxy(triflyl)acetylen 14 sollte versucht werden:

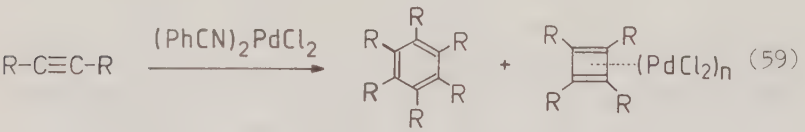
$$Et\bar{\underset{\rightarrow}{O}}\text{-}C{\equiv}C\text{-}\overset{\rightarrow}{Tf} \qquad 14 \qquad (56)$$

Über "push-pull"-substituierte Acetylene sind stabile Cyclobutadiene zugänglich [63,64]:

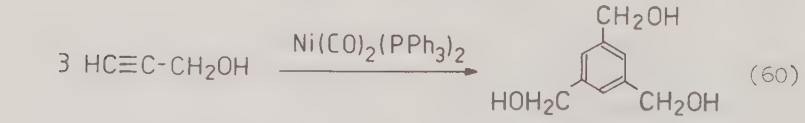




Es sollte auch untersucht werden, ob Phenyl(triflyl)acetylen 11 unter dem Einfluss metallorganischer Katalysatoren zu Cyclisierungen neigt. Bereits bekannt sind beispielsweise Dimerisierungen und Trimerisierungen von Phenyl- bzw. Alkyl-substituierten Acetylenen mit Palladium(II)bis(benzonitril)dichlorid [65] in aprotischen Lösungsmitteln [66]:



Auch Nickel(0)bis(triphenylphosphin)dicarbonyl [67] hat als Katalysator für Trimerisierungen von Acetylenen Verwendung gefunden, z.B. [68]:



Schließlich sollte eine Darstellungsmethode für ein Perfluoralkansulfonylallen 15 entwickelt werden:

$$R\text{-}CH{=}C{=}CH\text{-}SO_2R_f \quad \underline{15} \qquad (61)$$

Perfluoralkansulfonylallene sind bisher nicht bekannt. Es ist aber ein stabilisierender Einfluss der Perfluoralkansulfonylgruppe auf das Allen zu erwarten, da diese sowohl einen elektronenanziehenden als auch konjugativen Effekt aufweist (s. auch 1.5).

1.3 Synthese und Eigenschaften von Phenyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen und Alkyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen.

1.3.1 Synthesen von Phenyl- und Alkyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen.

1.3.1.1 Phenyl(triflyl)acetylen 11

Diese Verbindung wurde von GLASS und SMITH [47] bereits durch Umsetzen von Phenylethinyllithium mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid 16 bei tiefer Temperatur dargestellt:

$$Ph\text{-}C{\equiv}C\text{-}H \xrightarrow[\text{Ether}]{n\text{-}BuLi} Ph\text{-}C{\equiv}C\text{-}Li \xrightarrow[-78\,^{\circ}C]{Tf_2O} \underset{\underline{11}}{Ph\text{-}C{\equiv}C\text{-}Tf} \quad (72{,}5\%) \qquad (62)$$

Eigene Versuche, die Synthese zu reproduzieren, führten zu einer Ausbeute von maximal 39%, obwohl zur Unterdrückung der Polymerisationsneigung des Triflons 11 schonend destilliert wurde (Kugelrohrdestillation). GLASS und SMITH verwendeten eine VIGREUX - Kolonne. Das Triflon 11 wurde als farblose kristalline Verbindung erhalten (Schmp. 31°C), die sich bei Raumtemperatur schon nach einigen Stunden braun zu färben beginnt. Bei guter Kühlung (Tiefgefrierschrank) ist die Verbindung jedoch über Monate stabil.

3.1.2 Phenyl(nonaflyl)acetylen 12

Für das Nonaflon 12 wurde derselbe Syntheseweg beschritten wie für das analoge Triflon 11 :

$$Ph\text{-}C{\equiv}C\text{-}H \xrightarrow[\text{Ether}]{\text{n-BuLi}} Ph\text{-}C{\equiv}CLi \xrightarrow[-78°C]{Nf_2O} Ph\text{-}C{\equiv}C\text{-}Nf \quad (28\%) \quad (63)$$

12

Dabei wurde jedoch die Darstellung etwas variiert: Während das Triflon durch Zutropfen der Anhydridlösung zur Lösung von Phenylethinyllithium gewonnen wurde, konnte beim Nonaflon durch inverse Reaktionsführung, d.h. durch Zutropfen der Lösung von Phenylethinyllithium zur Anhydridlösung, die Ausbeute von 12 auf 28 % erhöht werden. Das Nonaflon 12 wurde in Form eines leicht gelblichen Öls isoliert, das bei der Aufbewahrung im Tiefkühlschrank auskristallisiert. Bei Raumtemperatur schmilzt die Substanz wieder und beginnt sich in einigen Stunden braun zu färben.

1.3.1.3 n-Propyl(nonaflyl)acetylen 18a und n-Propyl(triflyl)acetylen 18b.

Ausgehend von n-Pentin-(1) wurden auf die gleiche Art und Weise n-Propyl(nonaflyl)acetylen 18a und n-Propyl(triflyl)-acetylen 18b dargestellt, allerdings nur in geringer Ausbeute.

$$n\text{-}C_3H_7\text{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{Ether}]{\text{n-BuLi}} \begin{cases} \xrightarrow[-78°C]{Nf_2O} n\text{-}C_3H_7\text{-}C{\equiv}C\text{-}Nf \quad (8\%) \\ \qquad\qquad 18a \\ \xrightarrow[-78°C]{Tf_2O} n\text{-}C_3H_7\text{-}C{\equiv}C\text{-}Tf \quad (7\%) \\ \qquad\qquad 18b \end{cases} \quad (64)$$

Auch bei 18a,b handelt es sich um thermisch labile Öle, die eine leicht gelbliche Farbe aufweisen.

1.3.1.4 Methyl(triflyl)acetylen 19

Durch Einleiten von Propin in Ether und gleichzeitiges Zutropfen einer Lösung von n-Butyllithium wurde Propin-1-yllithium erhalten, welches mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid 16 zu 19 umgesetzt werden konnte:

$$CH_3\text{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[0°C,\,Ether]{n\text{-}BuLi} \xrightarrow[-78°C]{Tf_2O} \underset{19}{CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}Tf} \quad (14\%) \qquad (65)$$

Man erhielt ein bei Raumtemperatur instabiles leicht gelblich gefärbtes Öl.

1.3.1.5 Darstellung der Anhydride :

Trifluormethansulfonsäureanhydrid 16 wird durch Destillation von Trifluormethansulfonsäure über P_2O_5 dargestellt [1]:

$$2\,TfOH \xrightarrow[64\%]{P_2O_5} \underset{16}{Tf_2O} \qquad (66)$$

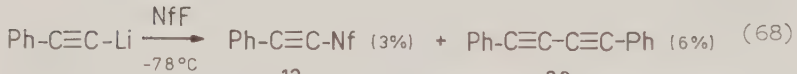
Nonafluor-n-butansulfonsäureanhydrid 17 wird ebenfalls durch wiederholte P_2O_5-Destillation der Säure gewonnen [21], welche welche durch alkalische Hydrolyse des Säurefluorides entsteht [19] :

$$NfF \xrightarrow[90\%]{Ba(OH)_2} (NfO)_2Ba \xrightarrow[91\%]{H_2SO_4} NfOH \xrightarrow[47\%]{P_2O_5} \underset{17}{Nf_2O} \qquad (67)$$

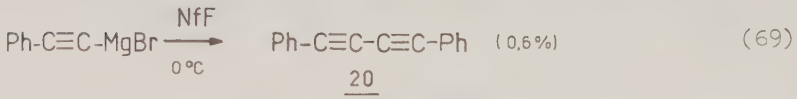
Beide Anhydride stellen sehr reaktive Reagentien dar, die jedoch bei Einwirkung von Feuchtigkeit Säure bilden. Die extremstarken Perfluoralkansulfonsäuren können zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, sie sind beispielsweise sehr gute Polymerisationskatalysatoren.

1.3.1.6 Andere Synthesemethoden und Nebenreaktionen

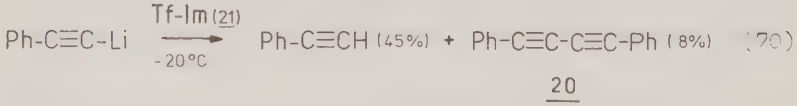
Verschiedene Versuche, die Sulfone 11 und 12 auch auf anderem Weg darzustellen, ergaben durchweg schlechtere Ergebnisse. Die gewünschten Sulfone wurden entweder in schlechter Ausbeute oder gar nicht erhalten. Als Nebenprodukt konnte unter anderem Diphenylbutadiin 20 isoliert werden :



(68)

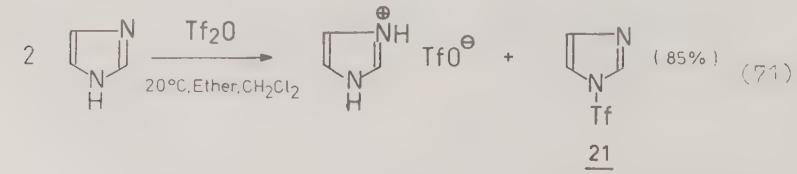


(69)



(70)

Das als Reagens verwandte Triflylimidazolid 21 ist leicht aus Imidazol und Trifluormethansulfonsäureanhydrid 16 zugänglich :



(71)

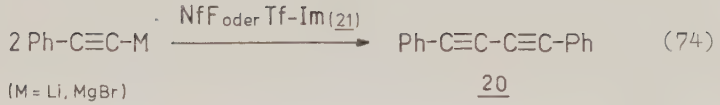
21 stellt eine farblose stabile wohlriechende Flüssigkeit dar (Kp. 39°C bei 1,2 Pa = 9torr). Die Verbindung weist die oben erwähnten Nachteile der Perfluoralkansulfonsäureanhydride (Feuchtigkeitsempfindlichkeit, Verursachung von Polymerisation) nicht auf, ist aber sehr viel weniger reaktiv. Dasselbe gilt auch für Nonaflylfluorid (Gl.68,69), ebenfalls eine farblose Flüssigkeit (BAYER AG).
Das bei verschiedenen Reaktionen (Gl.68-70) aufgetretene Nebenprodukt Diphenylbutadiin 20, eine hellgelbe kristalline Verbindung (Schmp. 87°C), ist in der Literatur beschrieben, 20 wird beispielsweise durch Kopplung zweier acetylenischer Komponenten dargestellt (CADIOT-CHODKIEWICZ-Kopplung) [69]:

$$\text{Ph-C}\equiv\text{CH} + \text{Br-C}\equiv\text{C-Ph} \xrightarrow[\text{Cu}^+]{\text{H}_2\text{N-NH}_2} \underset{\underline{20}}{\text{Ph-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Ph}} \ (87\%) \qquad (72)$$

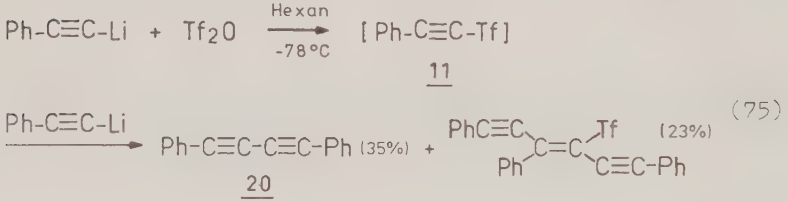
Zur Klärung der Frage, auf welche Weise Diphenylbutadiin 20 aus Metallacetyliden und Nonaflylfluorid bzw. Triflylimidazolid gebildet wird (Gl.68-70), wurde versucht, Phenylethinyllithium mit Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 zur Reaktion zu bringen. Auf diese Weise konnte 20 nicht dargestellt werden.

$$\text{Ph-C}\equiv\text{C-Li} + \text{Nf-C}\equiv\text{C-Ph} \not\longrightarrow \underset{\underline{20}}{\text{Ph-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Ph}} \qquad (73)$$

Deshalb muß als wahrscheinlicher angenommen werden, daß 20 durch Oxydative Kopplung aus Phenylethinyllithium entstanden ist, wobei Nonaflylfluorid bzw. Triflylimidazolid als Oxydationsmittel fungieren:



HENDRICKSON und BAIR [24] hatten bei der Reaktion von Phenylethinyllithium mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ebenfalls in beträchtlicher Menge Diphenylbutadiin 20 isoliert; sie geben folgendes Reaktionsschema an:



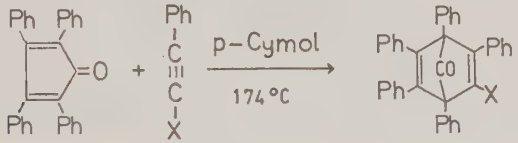
Sie vermuteten als Zwischenstufe Phenyl(triflyl)acetylen 11. Der Grund für das Überhandnehmen der Nebenreaktionen in Gl. 75 ist vielleicht die heterogene Reaktionsführung. Phenylethinyllithium ist in Hexan weitgehend unlöslich, während es sich in Ether löst. Das erklärt die Tatsache, daß die Darstellung von Phenyl(triflyl)acetylen 11 auf demselben Weg wie in Gl.75, jedoch in etherischer Lösung, weniger von unerwünschten Nebenreaktionen begleitet ist (Gl.62,S.23). Weitere Beispiele von Kopplungsreaktionen, die bei vergleichbaren Versuchen, Perfluoralkansulfonylacetylene darzustellen, beobachtet wurden, sind in Abschnitt 1.4.2 angeführt.

1.3.2 Eigenschaften von Phenyl- und Alkyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen.

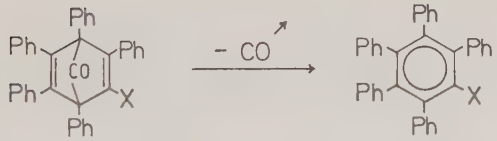
1.3.2.1 DIELS-ALDER-Reaktionen

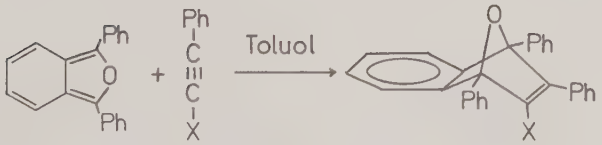
1.3.2.1.1 Additionen an Tetraphenylcyclopentadienon und 1,3-Diphenylisobenzofuran.

Quantitative Untersuchungen an aktivierten Phenylacetylenen als Dienophilen in DIELS-ALDER-Reaktionen wurden von GLASS und SMITH [47] durchgeführt: Mit Dienophilen der allgemeinen Formel Ph-C≡C-X (X= Tf,COCl,CN,CHO,COOMe,$SiMe_3$) und mit Tetraphenylcyclopentadienon ("Tetracyclon") bzw. 1,3-Diphenylisobenzofuran als Dienkomponenten wurden bei geeigneten Temperaturen die Addukte hergestellt:



(76)





(77)

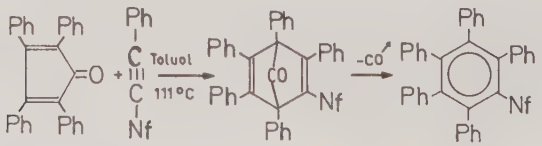
Die Temperaturen wurden so gewählt, daß die Addition mit Hilfe von IR-Messungen kinetisch verfolgt werden konnte. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_2) wurde aus der Abnahme der C≡C -Valenzschwingungsbande errechnet. Die Reaktionen der Acetylene Ph-C≡C-X mit Tetracyclon in p-Cymol bei 174,0-174,5°C (Gl.76) ergaben folgende Werte:

X	$k_2 \cdot 10^3$ ($l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$)
Tf	38,7
COCl	15,0
CN	11,0
CHO	2,7
COOMe	1,5
$SiMe_3$	-

(78)

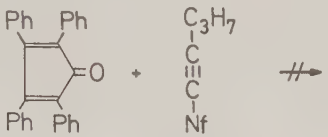
Dieselbe Reihenfolge wurde für die Reaktionen mit 1,3-Diphenylisobenzofuran (Gl.77) gefunden. Auch mit anderen Dienen reagierte Phenyl(triflyl)acetylen 11 jeweils am schnellsten. Erstaunlicherweise reagiert Phenyl(triflyl)-acetylen sogar 1,7 mal schneller mit Cyclopentadien als Acetylendicarbonsäuredimethylester, obwohl dieser zwei aktivierende Substituenten enthält [47].

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden zunächst unter den von GLASS und SMITH [47] angegebenen Bedingungen die Geschwindigkeitskonstanten der DIELS-ALDER-Reaktion von Phenyl(triflyl)acetylen 11 und erstmals auch von Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 mit Tetracyclon ermittelt. Zur Charakterisierung der in der Literatur noch nicht beschriebenen Addukte wurden diese zunächst präparativ dargestellt:
In siedendem Toluol addierte sich Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 an Tetracyclon zu einem nicht isolierbaren Primäraddukt, das sofort zu Pentaphenyl(nonaflyl)benzol 22 decarbonyliert. Man erhält ein leicht hellgrau gefärbtes Pulver (Schmp. 214-215°C):



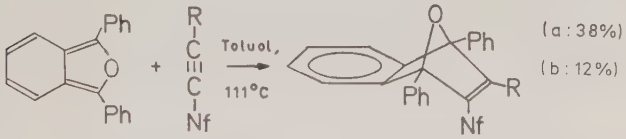
12 22 (18%) (79)

Die geringe Ausbeute erklärt sich aus der zweimaligen Umkristallisation aus viel Lösungsmittel, die wegen störender polymerer Verunreinigungen notwendig war.
Das entsprechende Addukt von n-Propyl(nonaflyl)acetylen 18a war erstaunlicherweise weder in Toluol (111°C) noch in p-Cymol (177°C) darstellbar:



18a (80)

Mit 1,3-Diphenylisobenzofuran konnten sowohl aus 12 als auch aus 18a Addukte gewonnen werden:



(81)

R = Ph : 12
R = C_3H_7 : 18a

R = Ph : 23a
R = C_3H_7 : 23b

Addukt 23a fiel als hellgelbe kristalline Verbindung (Schmp. 166-168°C) an, 23b als weißes Pulver (Schmp.198-199°C). Die geringen Ausbeuten erklären sich widerum aus der notwendigen zweimaligen Umkristallisation wegen störender Verunreinigungen.

Die kinetische Messung der Addition von Phenyl(nonaflyl)-acetylen 12 und Phenyl(triflyl)acetylen 11 an Tetracyclon (Gl.76 und 79) sei im Folgenden beschrieben (s.auch 2.3.3.4 und 2.3.3.5) :
Konzentration und Temperatur wurden so gewählt, wie von

GLASS und SMITH [47] angegeben, um Vergleiche zu ermöglichen. Zu einer 0,0385 molaren Lösung von Tetracyclon in p-Cymol wurde bei einer konstanten Temperatur von 174°C die äquimolare Menge des Acetylens 11 oder 12 zugegeben. Sobald die Temperaturkonstanz wiederhergestellt war, wurde sofort die erste Probe entnommen und bei Raumtemperatur die IR-Absorption der C≡C -Valenzschwingung im Gebiet um 2200 cm^{-1} aufgenommen. Dies wurde in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt. Um Konzentrationen berechnen zu können, wurden Lösungen der Acetylene 11 und 12 im selben Lösungsmittel in verschiedenen Konzentrationen hergestellt und jeweils die IR-Absorption bei ca. 2200 cm^{-1} gemessen. Die Extinktionswerte wurden graphisch gegen die Konzentration aufgetragen. Die so erhaltenen Eichgeraden dienten zur Errechnung der jeweiligen Konzentrationen im Verlauf der kinetischen Messungen. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 ging vom Ansatz einer Reaktion zweiter Ordnung aus und erfolgte nach folgenden Gleichungen :

$$\underset{(a-x)}{A} + \underset{(a-x)}{B} \xrightarrow{k_2} \underset{x}{C} \qquad \text{Konz. zur Zeit } t \tag{82}$$

a = Anfangskonz. beider Komponenten zur Zeit t = 0
x = Konzentration des Produktes zur Zeit t
k_2 = Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung

$$k_2 t = \frac{x}{a(a-x)} \tag{83}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot a} \tag{84}$$

($t_{1/2}$ = Halbwertszeit)

Es wurde nun nach Gl.83 der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung gegen die Zeit t graphisch aufgetragen (s. 2.3.3.4 u. 2.3.3.5). Dabei sollte man Geraden erhalten, deren Steigung direkt die gesuchte Konstante k_2 liefert. Da die Acetylene 11 und 12 jedoch bei der hohen Reaktionstemperatur eine beträchtliche Polymerisationsneigung aufweisen, ergeben sich mit fortlaufender Reaktionszeit immer größere Abweichungen von der Geraden. Dieser Fehler kann am besten ausgeglichen werden, wenn man die erste Messung möglichst früh vornimmt und im Anfangsbereich des erhaltenen Diagrammes die Tangente anlegt, welche dann die Konstante k_2 liefert. Ein Hinweis darauf, daß durch dieses Verfahren kein grober Fehler verursacht wird, ergibt sich aus dem Vergleich der beiden ersten Messungen (a,b) der Kinetik von 12 (s. 2.3.3.5): Obwohl im ersten Versuch die Abweichung von der Geraden deutlich größer ist als bei der zweiten Messung, weichen die ermittelten Konstanten nicht wesentlich voneinander ab. GLASS und SMITH [47] erwähnen das Problem der Polymerisation als Nebenreaktion nicht.
Die eigenen Ergebnisse der kinetischen Messungen sind folgende :

	k_2 ($l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)
Ph-C≡C-Tf 11	0,024	18
Ph-C≡C-Nf 12	0,010	43

(85)

Dienkomponente: Tetracyclon
Lösungsmittel: p-Cymol
Konzentration: 0,0385 $mol \cdot l^{-1}$
Temperatur: 174°C

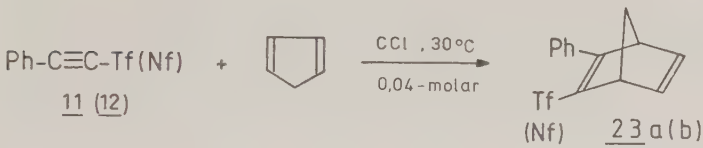
Obwohl die Nonaflylgruppe einen stärkeren elektronenanziehenden Effekt aufweist als die Triflylgruppe, wurde für das Nonaflon 12 eine um den Faktor 2,4 kleinere Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Dies dürfte auf sterische Hin-

derungen der voluminösen Nf-Gruppe zurückzuführen sein. Die Phenylgruppen im Tetracyclon sind dabei vermutlich mitbeteiligt. GLASS und SMITH [47] hatten hatten für Phenyl-(triflyl)acetylen 11 einen Wert von k_2 = 0,0387 unter denselben Bedingungen angegeben. Eine mögliche Erklärung für diesen um den Faktor 1,6 größeren Wert ist vielleicht das unterschiedliche Vorgehen bei der kinetischen Messung: GLASS und SMITH brachten beide Addenden in Lösung, warteten konstante Innentemperatur ab und entnahmen dann die erste Probe. In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst nur die Dienkomponente (das thermisch stabile Tetracyclon) in Lösung gebracht und konstante Innentemperatur abgewartet. Nach Zugabe des Acetylenes war die Temperaturkonstanz dann sehr schnell erreicht. Da die Abweichung von der Geraden mit fortschreitender Zeit größer wird, ist für die ermittelte Konstante ein immer größerer Wert zu erwarten, je später man die erste Messung vornimmt.
Wie bereits erwähnt, lässt sich unter den genannten Bedingungen n-Propyl(nonaflyl)acetylen 18a nicht an Tetracyclon addieren (Gl.80).

1.3.2.1.2 Addition an Cyclopentadien

Die Verwendung von Tetracyclon als Dienkomponente war in zweierlei Hinsicht unbefriedigend: Zum eine bewirkt die für die Addition notwendige hohe Reaktionstemperatur Polymerisation des Dienophils als Nebenreaktion, zum anderen spielen infolge des Raumbedarfs des sperrigen Tetracyclon-Moleküls sterische Hinderungen eine beträchtliche Rolle. Anstatt mit einer wenig reaktiven Dienkomponente (Tetracyclon) bei hoher Temperatur kann jedoch auch mit einer reaktiven Dienkomponente wie Cyclopentadien bei entsprechend niedrigerer Temperatur gearbeitet werden. Dieser Versuch erschien lohnend, da erstens bei tieferer Temperatur Polymerisation der Acetylenkomponente nicht eintritt und zweitens sterische Hinderungen bei Additionen an Cyclopentadien eine untergeordnete Rolle spielen. Die Reaktionstemperatur bei der ki-

netischen Verfolgung der Addition von Phenyl(triflyl)acetylen 11 und Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 an Cyclopentadien wurde so gewählt, daß die Gesamtreaktionszeit genügend lang ist, da die Addition während der IR-Messungen in diesem Fall weiterläuft; im übrigen wurde genauso verfahren wie bei der Addition an Tetracyclon.



(86)

(s.auch 2.3.3.6 u. 2.3.3.7)

Man erhielt folgende Ergebnisse:

	k_2 ($l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)
Ph-C≡C-Tf 11	0,0027	157
Ph-C≡C-Nf 12	0,0035	120

(87)

Dienkomponente: Cyclopentadien
Lösungsmittel: CCl_4
Konzentration: 0,04 molar
Temperatur: 30°C

Die Addukte 23a,b wurden isoliert und charakterisiert. 23a wurde in 40 % Ausbeute als weiße schön kristalline Verbindung (Schmp.75-76°C) isoliert. 23b konnte nicht kristallisiert werden, man erhielt ein leicht gelbliches Öl (44%). Das Triflon 23a war bereits von GLASS und SMITH [47] durch Addition von Phenyl(triflyl)acetylen an Cyclopentadien bei Raumtemperatur dargestellt worden. Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit den in der vorliegenden

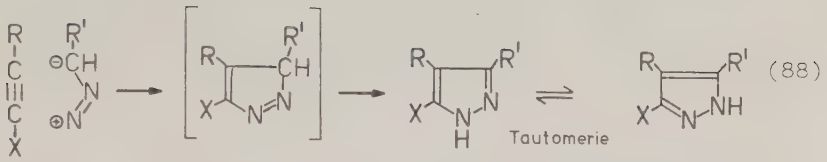
Arbeit ermittelten überein.

1.3.2.1.3 Diskussion der Ergebnisse aus den kinetischen Messungen.

Die kinetischen Messungen mit Cyclopentadien als Dienkomponente ergaben für Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 eine um den Faktor 1,3 höhere Reaktionsgeschwindigkeit als für Phenyl(triflyl)acetylen 11. In diesem Fall scheint die erhöhte elektronenanziehende Wirkung der Nonaflylgruppe gegenüber der Triflylgruppe sich in der größeren dienophilen Aktivität niederzuschlagen, während bei Verwendung von Tetracyclon als Dienkomponente sterische Faktoren überhand nehmen, so daß sich die Reaktivitäten umkehren. Ein weiterer Vorteil war, daß bei der kinetischen Messung mit Cyclopentadien die Linearität der von der Theorie geforderten Geraden nicht von Nebenreaktionen verfälscht wurde. Offensichtlich kann der Ersatz der Triflylgruppe durch eine Nonaflylgruppe keine wesentliche Erhöhung der Dienophilie mehr bewirken.

1.3.2.2 1,3-Dipolare Cycloadditionen.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoverbindungen an Acetylene ist als Synthesemethode für Pyrazole bekannt [70]. Gewöhnlich werden die Reaktanden bei Raumtemperatur in Lösung addiert. Beschleunigung der Reaktion kann durch elektronenanziehende Substituenten erreicht werden, welche auch die Selektivität der Reaktion bezüglich der Orientierung erhöhen [70,71,62]. Der aktivierende Substituent nimmt dann im entstehenden Pyrazol bevorzugt 3(5)-Stellung ein.
Die regiospezifische Addition von Diazoverbindungen an Acetylene mit einem stark aktivierenden Substituenten X verläuft nach folgendem Schema:

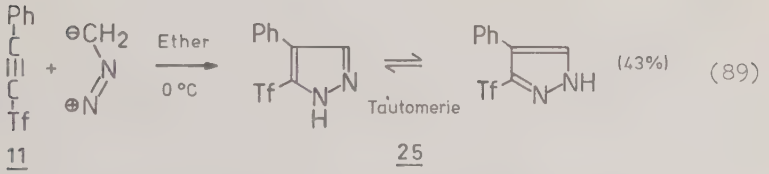


(88)

Bei Verwendung von Diazomethan (R'=H) und aktivierten Acetylenen tritt in der Regel N-Methylierung der tautomeren Pyrazole infolge von Diazomethanüberschuß auf.

1.3.2.2.1 Addition von Diazomethan an Phenyl(triflyl)acetylen 11

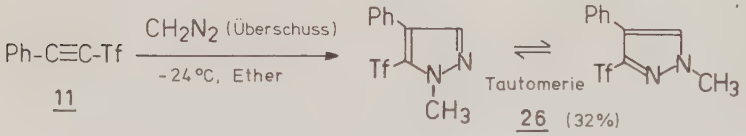
Um stöchiometrisches Arbeiten möglich zu machen, wurde der Gehalt der etherischen Lösung von Diazomethan (dargestellt aus Nitrosomethylharnstoff [72]) durch Titration bestimmt. Nach Zugabe von Benzoesäure wurde mit 0,2n Natronlauge gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Nach beendeter Titration wurde zu einer 0,05 molaren Lösung von Phenyl(triflyl)-acetylen 11 bei 0°C die äquimolare Menge Diazomethanlösung langsam zugegeben. Es trat sofort Entfärbung der Diazomethanlösung ein. Es wurde nur ein Produkt gefunden, das nach Umkristallisation als farblose kristalline Substanz (Schmp. 102-104°C) isoliert wurde.



11 25 (89)

Wenn zu einer 0,05 molaren Lösung von Phenyl(triflyl)acetylen in Ether bei -24°C die Diazomethanlösung in dreifachem

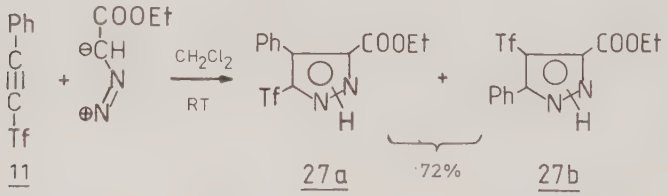
Überschuß zugegeben wurde, konnte ein Gemisch von zwei isomeren N-Methylpyrazolen 26 im Molverhältnis 1:1 (bestimmt durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie) isoliert werden. Es wurde eine weiße kristalline Substanz erhalten (Schmp.116-117°C):



(90)

1.3.2.2.2 Addition von Diazoessigester an Phenyl(triflyl)-acetylen 11.

Diazoessigester (Ethyldiazoacetat) wurde aus Glycinethylester dargestellt [73]. Zu einer 0,4 molaren Lösung von Phenyl(triflyl)acetylen 11 in Methylenchlorid wurde eine Lösung von Diazoessigester in gleicher Konzentration gegeben. Nach 4 Tagen wurde ein weißer Feststoff (Schmelzbereich 147-165°C) isoliert. Es handelte sich um ein Isomerengemisch, wie durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie gezeigt wurde.



(91)

Zur Vereinfachung werden die Tautomeren zu jeweils einer Strukturformel zusammengefasst. Das Molverhältnis wurde gefunden als 27a : 27b = 5 : 2 (^{1}H-NMR).

1.3.2.2.3 Zur ^{1}H-NMR-Spektroskopie der Pyrazole 25 und 27 (s. 2.3.3.9 u. 2.3.3.10)

Die chemische Verschiebung des NH-Protons in 25 (Gl.89) erscheint bei Raumtemperatur als zeitlicher Mittelwert (schnelles Tautomerengleichgewicht). Durch die H-Brückenbildung ist der Wert der chemischen Verschiebung von Konzentration, Temperatur und Wasserspuren abhängig. Dasselbe gilt auch für 27 (Gl.91). Bei der Zuordnung der Signale der Phenylgruppen in 27 zu den Strukturen a oder b mußte von der Tatsache ausgegangen werden, daß die 4-Stellung in Pyrazolen die der größten Elektronendichte ist. Mit dieser Information konnten die Phenylsignale bei tieferem Feld der Struktur b und die Phenylsignale bei höherem Feld der Struktur a zugeordnet werden. Die Zuordnung der Ethylsignale ergab sich dann aus der Integration.

1.3.2.2.4 Diskussion der Ergebnisse.

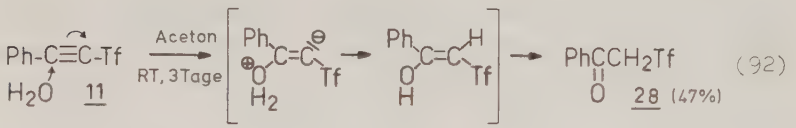
Die stark aktivierende Wirkung der Triflylgruppe in Phenyl-(triflyl)acetylen bewirkt, daß die Addition von Diazomethan, wie erwartet,[70] sehr leicht und regiospezifisch erfolgt und bei einem Überschuß von Diazomethan sofort N-Methylierung des Pyrazols erfolgt. Die Addition von Diazoessigester erfolgt erwartungsgemäß [70] langsamer (4 Tage, trotz vierfach höherer Konzentration im Vergleich zur Addition von Diazomethan). Die gefundene Regioselektivität (Molverhältnis 5:2) war unerwartet gering im Vergleich zur vollständig regiospezifischen Addition von Diazomethan. Während Diazoessigester und Diazomethan normalerweise vergleichbare Regioselektivität aufweisen [70], könnte im Falle der Addition an das stark polarisierte Phenyl(triflyl)acetylen die teilweise Kompensation der negativen Ladung in der polaren Grenzstruktur des Ethyldiazoacetates durch die elektronenanziehende Estergruppe die Regioselektivität erniedrigen.

1.3.2.3 Nukleophile Addition

1.3.2.3.1 Addition von Wasser an Phenyl(triflyl)acetylen

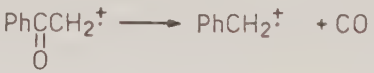
Das Acetylentriflon 11 wurde mit dem 50-fachen molaren Über-

schuß Wasser und der zu einer homogenen Lösung ausreichenden Menge Aceton versetzt. Die Lösung war 0,4 molar bezügl. des Acetylenes 11 . Bei Raumtemperatur entstand innerhalb von 3 Tagen das ß-Ketotriflon 28, das als farblose kristalline Verbindung (Schmp. 35-36°C) isoliert wurde :



(92)

Der Beweis für die richtigkeit der angenommenen Struktur 28 ist das gleichzeitige Auftreten der Fragmente $PhCH_2$ und PhCO im Massenspektrum. Das Fragment $PhCH_2$ entsteht nach folgendem in der Massenspektroskopie häufig auftretendem Mechanismus:



(93)

Die hypothetische Strukturformel $PhCH_2(CO)Tf$ könnte nur das Fragment $PhCH_2$, nicht aber PhCO erklären. Ein α-Ketotriflon wäre zudem eine sehr instabile Verbindung, es wurde bisher nicht dargestellt. Das ß-Ketotriflon 28 war bereits auf andere Weise dargestellt worden [8]:

(94)

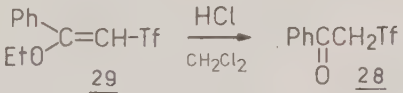
1.3.2.3.2 Addition von Ethanol an Phenyl(triflyl)acetylen.

Aus einer 0,05-molaren Lösung von Phenyl(triflyl)acetylen 11 in Ethanol entstand bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages

der Enolether 29, eine weiße kristalline Verbindung (Schmp. 97,)-97,5°C) :

11 29 (95)

Der Beweis für die Richtigkeit der Formel 29 wurde nicht erbracht. Es wird angenommen, daß sich Ethanol wie Wasser in ß-Stellung zur Triflylgruppe addiert. Eine kleine Menge des Enolethers 29 wurde in Methylenchlorid gelöst und mit etwas konz. HCl behandelt. Nach 4 Tagen konnte das gebildete ß-Ketotriflon isoliert und durch Vergleich mit dem nach Gl.92 dargestellten Präparat 28 identifiziert werden:



29 28 (96)

1.3.2.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die nukleophile Addition von Wasser an Acetylene erfolgt gewöhnlich nur in Anwesenheit von elektrophilen Katalysatoren wie Hg(II)-Verbindungen. Die erstaunlich einfache Addition von Wasser an Phenyl(triflyl)acetylen bei Raumtemperatur ohne Katalyse ist auf den extrem starken elektronenanziehenden Effekt der Triflylgruppe zurückzuführen. Die leichte Addition von Ethanol an Phenyl(triflyl)acetylen bei Raumtemperatur verwundert nicht, da Ethanol eine größere nukleophile Kraft als Wasser aufweist.

1.3.2.4 Versuche zur katalytischen Cyclisierung von Phenyl-(triflyl)acetylen.

Palladium(II)bis(benzonitril)dichlorid 30 und Nickel(0)bis-

(triphenylphosphin)dicarbonyl 31 sind mit Erfolg als Katalysatoren zur Cyclisierung (Trimerisierung und Dimerisierung) von verschiedenen Acetylenen verwendet worden (z.B.Gl. 59,60,S.22). 30 wird sehr einfach aus Palladium(II)chlorid und Benzonitril dargestellt [65], man erhält gelbe Kristalle:

$$PdCl_2 \xrightarrow[100°C]{PhCN} \underset{30}{(PhCN)_2PdCl_2} \quad (80\%) \qquad (97)$$

31 entsteht durch Umsetzen von Nickel(0)tetracarbonyl mit Triphenylphosphin [67]:

$$Ni(CO)_4 + 2\,PPh_3 \xrightarrow[\substack{EtOH\\Kochen}]{-2\,CO} \underset{31}{(PPh_3)_2Ni(CO)_2} \quad (59\%) \qquad (98)$$

Der Komplex 31 wird in Form von gelben Kristallen gewonnen (Schmelzbereich ca.210-215°C unter Zersetzung).
Alle Versuche, Phenyl(triflyl)acetylen 11 mit Hilfe von 30 oder 31 katalytisch zu cyclisieren, blieben ohne Erfolg. Es wurde bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 170°C in verschiedenen Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Benzol, p-Cymol) gearbeitet. Es konnten keine definierten Verbindungen nachgewiesen oder isoliert werden.

1.4 Weitere Syntheseversuche von Perfluoralkansulfonylacetylenen.

1.4.1 Versuche zur Synthese von Bis(triflyl)acetylen 32

Es wurde versucht, wie bei der Darstellung von Phenyl(triflyl)acetylen 11 , Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 u.a. von einem Metallacetylid auszugehen und dieses mit elektrophilen Reagentien umzusetzen.

Dilithiumacetylid entsteht beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von n-Butyllithium in Ether als milchige weiße Suspension. Dilithiumacetylid ist in der Literatur eingehend beschrieben worden [74-80]. Versuche, dieses Acetylid mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid 16 oder Triflylimidazolid 21 bei tiefer Temperatur umzusetzen, führten lediglich zu unkontrollierten Polymerisationsreaktionen, es konnte keine definierte Verbindung isoliert werden:

$$\text{n-BuLi} \xrightarrow[\text{Ether}]{HC\equiv CH} LiC\equiv CLi \xrightarrow[-78°C]{Tf_2O\,(16)\ \text{oder}\ TfIm\,(21)} \underset{\underline{32}}{TfC\equiv CTf} \quad (99)$$

Über die Darstellung der Reagentien Tf_2O 16 und TfIm 21 siehe 3.1.5 und 3.1.6 .
Es wird vermutet, daß die Verbindung 32 durch die Substitution mit zwei Triflylgruppen so reaktiv ist, daß sie in Substanz nicht isolierbar ist.
Eine Möglichkeit, vielleicht doch ein Bis(perfluoralkansulfonyl)acetylen darstellen zu können, wäre die Oxydation eines entsprechenden Sulfides.

$$\underset{\underline{33}}{F_3CS\text{-}C\equiv C\text{-}SCF_3} \xrightarrow{\text{Oxydation}} \underset{\underline{32}}{Tf\text{-}C\equiv C\text{-}Tf} \ ? \quad (100)$$

Acetylenbis(trifluormethansulfid) 33 ist von HARRIS [25] bereits dargestellt worden:

$$BrCH_2CH_2Br \xrightarrow[110°C]{2\,Hg(SCF_3)_2} F_3CSCH_2CH_2SCF_3 \quad (61\%)$$

$$\xrightarrow[h\nu]{Br_2} \begin{matrix} CF_3SCHBrCH_2SCF_3 \quad (44\%) \\ CF_3SCHBrCHBrSCF_3 \\ CF_3SCH_2CBr_2SCF_3 \end{matrix} \Big\} (43\%) \xrightarrow[\Delta]{KOH} CF_3S\text{-}C\equiv C\text{-}SCF_3 \quad (101)$$

33 (67%)

Die Darstellung von $Hg(SCF_3)_2$ ist bereits erwähnt worden (Gl.22,23,S.8). Dieser Reaktionsweg wurde nicht beschritten, da das Reagens $Hg(SCF_3)_2$ in der erforderlichen Menge sehr teuer wäre (die Gesamtausbeute der Synthese ist sehr niedrig). Auch ist die Handhabung der giftigen und flüchtigen Quecksilberverbindung nicht unproblematisch. Man könnte anstelle der Quecksilberverbindung auch das ebenfalls teuere, jedoch einfach zu handhabende $AgSCF_3$ (s.Gl. 21,S.8) verwenden. Ein guter Weg zu Acetylenbis(trifluormethansulfid) 33 dürfte die bereits erwähnte Synthese über die Acetylen-Di-GRIGNARD-Verbindung mit Hilfe von Trifluormethansulfenylchlorid sein [35,36] (s.Gl.18,S.7 und Gl.25, S.9) :

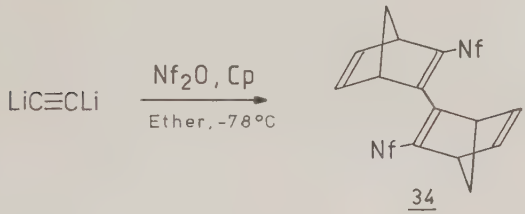
$$BrMg\text{-}C\equiv C\text{-}MgBr \xrightarrow{CF_3SCl} CF_3S\text{-}C\equiv C\text{-}SCF_3 \quad (102)$$

33 (6%)

1.4.2 Versuche, ein Bis(perfluoralkansulfonyl)acetylen in situ abzufangen.

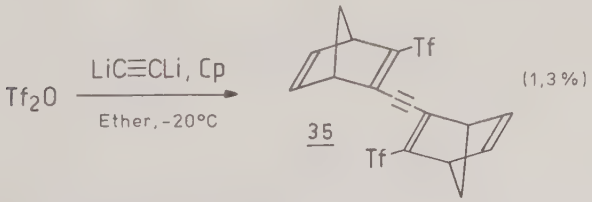
Da vermutet wurde, daß die Darstellung einer solchen Verbindung bisher an deren Instabilität scheiterte, wurde auf verschiedene Weise versucht, das gewünschte Disulfon in Gegenwart eines Überschusses an Cyclopentadien darzustel-

len. Cyclopentadien müsste als reaktive Dienkomponente das Acetylendisulfon in situ als DIELS-ALDER-Addukt abfangen und so eine Polymerisation verhindern. Neben einem beträchtlichen Anteil von polymeren Produkten entstanden in geringen Ausbeuten DIELS-ALDER-Addukte von Diinen und Triinen, nicht aber von den gewünschten Bis(perfluoralkansulfonyl)acetylenen :

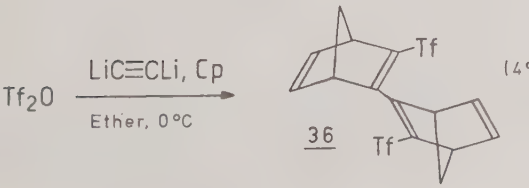


34

34 ist als Addukt des Diins Nf-C≡C-C≡C-Nf an zwei Moleküle Cyclopentadien aufzufassen. Variation der Temperatur sowie Verwendung von NfF und auch inverse Reaktionsführung (Zutropfen einer Suspension von Dilithiumacetylid zu einer Lösung von Nf_2O und Cp) führten zum selben Produkt 34 (Ausbeute 1-2 %). Man erhielt ein schwach gelbes Pulver (Schmp. 76-77°C).
Bei entsprechenden Versuchen zur Darstellung von Triflonen wurden hingegen zwei verschiedene Addukte isoliert:



35



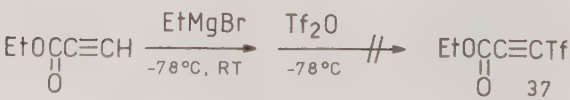
36

35 ist das Addukt des Triins Tf-C≡C-C≡C-C≡C-Tf an zwei Moleküle Cp, 36 das Addukt des Diins Tf-C≡C-C≡C-Tf an zwei Moleküle Cp. Arbeiten bei tieferer Temperatur und inverse Reaktionsführung (Zutropfen einer Lösung von Tf_2O zu einer Suspension von Dilithiumacetylid in Gegenwart von Cp) führten zum Addukt 35, jedoch in geringerer Ausbeute (0,2,%). 35 und 36 wurden als gelbe kristalline Verbindungen isoliert (35 : Schmp. 119-120°C, 36 : Schmp. 77-78°C).
Die Entstehung der Diine und Triine wird auf eine oxydative Kopplung von Dilithiumacetylid-Einheiten unter dem Einfluss der Perfluoralkansulfonsäurederivate (Nf_2O, Tf_2O, NfF) zurückgeführt. Dieser Mechanismus ist bereits diskutiert worden (3.1.6), wo auch ein Versuch zum Nachweis eines anderen theoretisch denkbaren Kopplungsmechanismus beschrieben wird.(Gl.73,S.27). Das negative Ergebnis dieses Tests spricht für den vorgeschlagenen oxydativen Mechanismus.

1.4.3 Versuche zur Darstellung von Ethoxycarbonyl(triflyl)-acetylen 37.

Nachdem die Synthese eines Bis(triflyl)acetylenes nicht gelungen war, wurde versucht, eine der beiden Triflylgruppen durch eine weniger stark elektronenanziehende Gruppe zu ersetzen und so zu einer in Substanz isolierbaren Verbindung zu kommen. Man führte Propargylsäureethylester in das Lithiumsalz bzw. die GRIGNARD-Verbindung über, woraus bei tiefer Temperatur mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid das Triflon 37 dargestellt werden sollte:

(106)

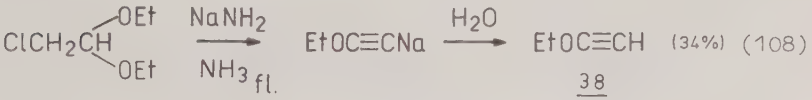


(107)

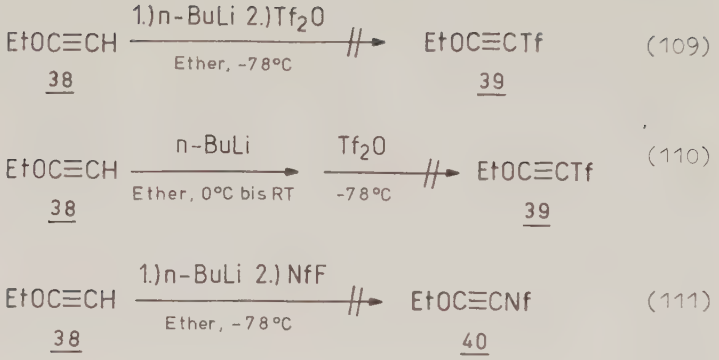
In keinem Fall konnte eine definierte Verbindung isoliert werden, man erhielt polymere Produkte. Um sicher zu gehen, daß sich Propargylsäureethylester bei -78°C nach Gl.106 zu der formulierten Lithiumverbindung umsetzt, wurde diese unter denselben Bedingungen nochmals dargestellt; durch Zugabe von Wasser zu dieser Lösung konnte Propargylsäureethylester wieder zurückgebildet werden und ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Da das gewünschte Triflon nicht dargestellt werden konnte, wurden die Syntheseversuche auch in Gegenwart von Cyclopentadien durchgeführt, wobei jedoch keine Addukte isoliert werden konnten.
Das Triflon 37 scheint durch die beiden elektronenanziehenden Substituenten eine so reaktionsfähige Verbindung darzustellen, daß sie weder in Substanz noch als Addukt erhalten werden kann.

1.4.4 Versuche zur Darstellung von Ethoxy(triflyl)acetylen 39 und Ethoxy(nonaflyl)acetylen 40.

Der Zweck der Synthese eines solchen "push-pull"-substituierten Acetylenes wurde bereits diskutiert (1.2) und Beispiele von Cyclobutadienen angegeben, die über andere "push-pull"-substituierte Acetylene dargestellt wurden(Gl. 57,58,S.22). Als Ausgangsmaterial wurde zunächst Ethoxyacetylen aus Chloracetaldehyddiethylacetal dargestellt [81]:



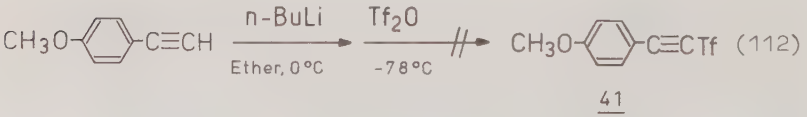
Ethoxyacetylen ist eine leichtflüchtige farblose Flüssigkeit (Kp. 50-52°C). Alle Versuche, durch Umsetzen von Ethoxyacetylen 38 mit n-Butyllithium und anschließender Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid oder Nonaflylfluorid zu Ethoxy(triflyl)acetylen 39 oder Ethoxy(nonaflyl)-acetylen 40 zu gelangen, blieben ohne Erfolg:



In keinem Fall konnte neben unidentifizierten polymeren Produkten eine definierte Verbindung isoliert werden. Es gelang auch nicht, in Gegenwart von Cyclopentadien die Verbindungen 39 und 40 in situ als Addukt abzufangen. Es ist nicht geklärt, warum 39 bzw. 40 nicht auf diesem Wege zugänglich sind. Vermutlich sind 39 und 40 keine stabilen Verbindungen.

1.4.5 Versuche zur Darstellung von p-Methoxyphenyl(triflyl)-acetylen 41 (Anisyltriflylacetylen).

Da die Synthese von Ethoxy(triflyl)acetylen und Ethoxy(nonaflyl)acetylen nicht verifiziert werden konnte, wurde versucht, eine entsprechende "phenyloge" Verbindung auf analoge Weise ausgehend von Anisylacetylen darzustellen:

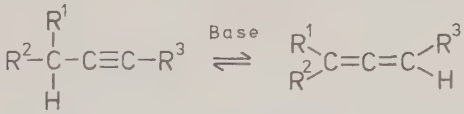


Erstaunlicherweise war auch diesmal nur Polymerisation zu

beobachten, in Gegenwart von Cyclopentadien konnte kein Addukt abgefangen werden. Aus unbekannten Gründen scheint das vermutlich intermediär entstehende 41 keine stabile Verbindung zu sein.

1.5 Synthese eines Perfluoralkansulfonylallenes

In der Literatur finden sich viele Beispiele für den leichten Zugang zum Allensystem über die Propargylumlagerung [82]:

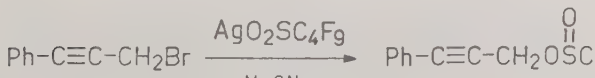


(113)

Nach diesem allgemeinen Reaktionsschema sind besonders gut Allene zugänglich, die einen sowohl elektronenanziehenden als auch konjugationsfähigen Substituenten (R^1 oder R^2) enthalten, der das entstehende Allen stabilisiert. So sind Reaktionen bekannt, wo selbst in saurem Medium die Propargylverbindung (z.B. mit R^1 oder R^2 = Acyl, Cyano) nicht fassbar ist und nur das Allen gebildet wird [82].
Da Perfluoralkansulfonylgruppen sowohl starken elektronenanziehenden als auch konjugativen Effekt aufweisen (s. 1.1.1), wurden die Synthesemöglichkeiten eines Triflyl- oder Nonaflylallenes untersucht. Eine solche Verbindung war bisher nicht synthetisiert worden.

1.5.1 Darstellungsversuche mit Hilfe von Sulfinaten.

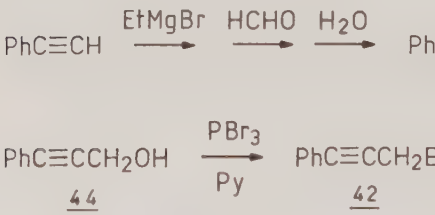
Das Propargylnonaflinat 1-Phenylprop-1-in-3-ylnonaflinat 43 konnte aus 1-Phenyl-3-brompropin 42 durch Umsetzen mit Silbernonaflinat dargestellt werden.



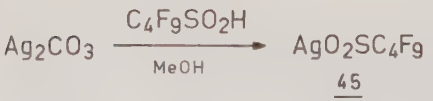
(23%) (114)

43 wurde als leicht gelbliches Öl erhalten. Aus dem IR-spektrum (2.3.5) ist ersichtlich, daß Sulfinat- und nicht Sulfonstruktur vorliegt.(nur eine Bande für die S=O -Valenzschwingung bei 1140 cm^{-1}; das entsprechende Sulfon würde eine weitere Bande bei ca. 1380 cm^{-1} für die antisymmetrische S=O -Valenzschwingung zeigen.) Außer dem spektroskopischen Beweis wurde auch ein chemischer Hinweis gefunden: 43 wird durch ein Gemisch von Aceton und Wasser bei 50°C in 4 Tagen quantitativ zum entsprechenden Propargylalkohol hydrolysiert. Die leichte Hydrolyse spricht für die Sulfinatstruktur.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen wurde nach Angaben in der Literatur durchgeführt. 1-Phenylprop-1-in-3-ol 44 wird ausgehend von Phenylacetylen durch "Umgrignardierung" und Reaktion mit gasförmigem Formaldehyd dargestellt [83]. Dieser Alkohol lässt sich mit Phosphortribromid zum entsprechenden Bromid 42 umsetzen [84]. Silbernonaflinat 45 entsteht durch einfache Neutralisation der Sulfinsäure mit Silbercarbonat [58].



(115)



(116)

Versuche, das Propargylnonaflinat 43 in Acetonitril oder HMPT bei verschiedenen Temperaturen bis 100°C zu einem Propargyl- oder Allensulfon umzulagern, lieferten nur un-

identifizierte polymere Produkte:

$$\underset{\underline{43}}{Ph\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2O\overset{\overset{O}{\|}}{S}C_4F_9} \xrightarrow[HMPT\ oder\ MeCN]{\Delta} \not\rightarrow \qquad (117)$$

Während sich beispielsweise Propargyl-p-toluolsulfinate thermisch zu Allen-p-toluolsulfonen umlagern lassen, scheint diese Methode für Perfluoralkansulfinate nicht geeignet, wie sich auch im Falle des unsubstituierten Propargyltriflinates zeigte [10].
Während bei Verwendung von Silbernonaflinat als nukleophilem Reagens, wie erwartet [12], ein Sulfinat (43) entsteht, sollte bei Verwendung von Kaliumtriflinat ein Sulfon erhalten werden, da die Reaktion in diesem Falle mehr nach einem S_N2-Mechanismus ablaufen würde [12]. Es wurde jedoch keine Umsetzung von 1-Phenyl-3-brompropin 42 mit Kaliumtriflinat festgestellt:

$$\underset{\underline{42}}{Ph\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2Br} \xrightarrow[MeCN]{KO_2SCF_3} \not\rightarrow \quad Ph\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}CF_3 \qquad (118)$$

Auch ausgehend von unsubstituiertem Propargylbromid konnte keine Reaktion mit Kaliumtriflinat beobachtet werden:

$$HC{\equiv}C\text{-}CH_2Br \xrightarrow[MeCN]{KO_2SCF_3} \not\rightarrow \quad HC{\equiv}C\text{-}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}CF_3 \qquad (119)$$

1.5.2 Versuche zur Synthese von Allenen aus Alkyl(triflyl)-acetylenen durch Propargylumlagerung.

Die Synthese von Methyl(triflyl)acetylen 19 und n-Propyl-

(triflyl)acetylen 18b ist bereits beschrieben worden (Gl. 64,65,S.24). Es wurde versucht, diese Acetylene durch eine starke Base einer Propargylumlagerung zu unterwerfen und so zum Allensystem zu kommen. Lithiumisopropylcyclohexylamid (LiICA) wurde bereits für eine vergleichbare Reaktion verwendet [86]:

$$CH_3C{\equiv}CCOOCH_3 \xrightarrow[THF,-78°C]{LiICA} \xrightarrow{HCl_{verd.}} \underset{(60\%)}{CH_2{=}C{=}CHCOOCH_3} \quad (120)$$

Die Triflone 19 und 18b wurden bei tiefer Temperatur mit der Base umgesetzt und die Lösung sofort mit überschüssiger verd.HCl versetzt:

$$\underset{19}{CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}Tf} \xrightarrow[THF,\ -78°C]{LiICA} \xrightarrow{HCl_{verd.}} /\!/\!\rightarrow CH_2{=}C{=}CH\text{-}Tf \quad (121)$$

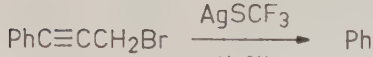
$$\underset{18b}{CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CTf} \xrightarrow[THF,-78°C]{LiICA} \xrightarrow{HCl_{verd.}} /\!/\!\rightarrow CH_3CH_2CH{=}C{=}CHTf \quad (122)$$

In beiden Fällen konnten neben polymeren Produkten keine definierten Verbindungen isoliert werden. Möglicherweise greift die starke Base LiICA trotz der tiefen Temperatur nicht nur am aziden H-Atom (wie in Gl.120) an, sondern auch an der C≡C -Bindung oder der Tf-Gruppe, was zum unkontrollierten Verlauf der Reaktion führen könnte.

1.5.3 Synthese von 1-Phenyl-3-triflylpropadien 47.

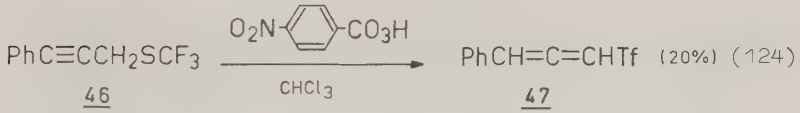
Als guter Weg zu einem Perfluoralkansulfonylallen erwies sich schließlich die Oxydation von 1-Phenylprop-1-in-3-yl-(trifluormethansulfid) 46 , welches leicht aus 1-Phenyl-3-

brompropin 42 (s.Gl.115,S.50) und Silbertrifluormethansulfid (s.Gl.21,S.8) zugänglich ist:



(123)

46



(124)

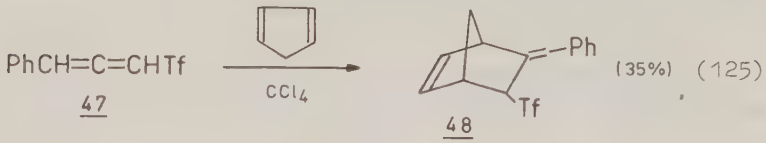
46 47

Neben polymeren Produkten wurde als einzige isolierbare Verbindung das Allen 47, ein leicht gelblich gefärbtes Öl, das sich durch relative thermische Stabilität auszeichnet. Erwärmen auf 60°C ohne Lösungsmittel bewirkt innerhalb mehrerer Stunden nur geringe Zersetzung (leichte Braunfärbung). Interessant ist, daß bei der Oxydation des Sulfides 46 kein Propargylsulfon, sondern nur das Allensulfon 47 isoliert werden konnte. Die Triflylgruppe scheint tatsächlich, wie vermutet, durch ihren stabilisierenden Effekt (elektronenanziehende und konjugative Wirkung) die Bildung der Allenstruktur stark zu begünstigen,so daß das intermediäre Propargylsulfon durch spontane Propargylumlagerung ohne Basenzusatz das thermodynamisch stabilere Allensulfon bildet.

1.5.4 Addition von 1-Phenyl-3-triflylpropadien 47 an Cyclopentadien.

Die Dienophilie von Allenen in DIELS-ALDER-Reaktionen wird wird durch elektronenanziehende Substituenten (z.B.CN,F) erhöht [82]. Die Angaben in der Literatur erlauben jedoch keine quantitativen Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeiten, welche Vergleiche mit den Ergebnissen in der vorliegenden Arbeit ermöglichen würden.
Die Reaktivität des Allensulfones 47 als Dienophil wurde

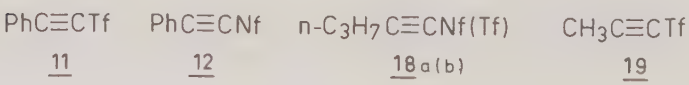
am Beispiel der Addition an Cyclopentadien untersucht:



Die Addition in 0,24-molarer Lösung erfolgte bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde. Die Leichtigkeit der Addition ist auf den starken elektronenanziehenden Effekt der Triflylgruppe zurückzuführen. Es wurde nur ein Addukt gefunden, eine weiße kristalline Verbindung (Schmp.69°C), deren ^{1}H-NMR-Spektrum die Struktur 48 nahelegt (s.2.3.7). So ist das Signal für das der Tf-Gruppe benachbarte Methinproton (δ=4,91) extrem tieffeldverschoben. Die Addition verläuft unter den angegebenen Bedingungen regiospezifisch, was auf die starke Assymetrie der Ladungsverteilung infolge der Triflylgruppe zurückzuführen ist.

1.6 Zusammenfassung

Ausgehend von Lithiumacetyliden und Sulfonsäureanhydriden wurden das bereits bekannte Phenyl(triflyl)acetylen 11 und einige weitere Phenyl- bzw. Alkyl(perfluoralkansulfonyl)-acetylene dargestellt :

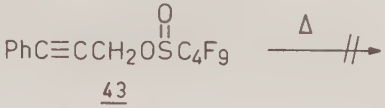


Kinetische Untersuchungen der Addition von 11 und 12 an Tetracyclon (Tetraphenylcyclopentadienon) zeigten, daß 12 geringere Dienophilie aufweist, was auf sterische Hinderungen durch die Nf-Gruppe zurückgeführt wird. 18a reagierte mit Tetracyclon nicht. Gegenüber Cyclopentadien als Dien-

komponente reagierte jedoch 12 schneller als 11. In diesem Fall überwiegen offensichtlich die elektronischen Effekte. 11 und 12 sind sehr reaktionsfähige Dienophile.
Als weitere Cycloaddition wurde die 1,3-dipolare Addition von Diazomethan und Diazoessigester an Phenyl(triflyl)acetylen 11 untersucht. Die Addition von Diazomethan erfolgte sehr leicht und regiospezifisch. Diazoessigester reagierte langsamer und mit mäßiger Regioselektivität.
Als Beispiel für die hohe Reaktivität in nukleophilen Additionen wurde Ethanol und sogar Wasser ohne Katalysator bei Raumtemperatur an Phenyl(triflyl)acetylen 11 addiert.
Versuche, Phenyl(triflyl)acetylen 11 unter der katalytischen Wirkung von Palladium(II)bis(benzonitril)dichlorid 30 und Nickel(0)bis(triphenylphosphin)dicarbonyl 31 zu einem Trimeren oder Dimeren zu cyclisieren, verliefen erfolglos.
Bis(triflyl)acetylen 32 konnte bei verschiedenen Versuchen, Dilithiumacetylid mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid 16 oder Triflylimidazolid 21 umzusetzen, nicht dargestellt werden. Da zweifelhaft war, ob eine solche Verbindung in Substanz isoliert werden kann, wurden verschiedene Versuche unternommen, diese Verbindung und auch das entsprechende Nonaflon auf ähnliche Weise, jedoch in Gegenwart von Cyclopentadien darzustellen. Die Bis(perfluoralkansulfonyl)-acetylene sollten so in situ als DIELS-ALDER-Addukte abgefangen werden. Es wurden nur Addukte von Diinen und Triinen gefunden, deren Entstehen auf oxydative Kopplung von Metallacetyliden zurückgeführt wird.
Versuche, eine der beiden Tf-Gruppen in 32 durch eine weniger stark elektronenantiehende Gruppe (COOEt) zu ersetzen, schlugen fehl. Die Verbindung konnte auch nicht in situ mit Cyclopentadien abgefangen werden.
Ausgehend von Lithiumethoxyacetylid sollte durch Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bzw. Nonaflylfluorid Ethoxy(triflyl)acetylen 39 bzw. Ethoxy(nonaflyl)acetylen 40 dargestellt werden, um durch Dimerisierung dieser "push-pull"-substituierten Acetylene zu stabilen Cyclobu-

tadienen zu kommen. Die Synthese mißlang ebenso wie auch die Darstellung der "phenylogen" Verbindung Anisyl(triflyl)-acetylen 41.

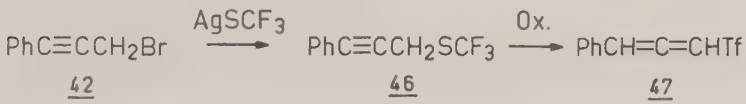
Um erstmals ein Perfluoralkansulfonylallen darzustellen, wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht. Es sollte zunächst ein Propargyltriflon oder -nonaflon dargestellt werden, das zum Allen umgelagert werden sollte.
Aus 1-Phenyl-3-brompropin und Silbernonaflinat wurde 1-Phenylprop-1-in-3-ylnonaflinat 43 dargestellt. Dieses Sulfinat konnte jedoch nicht zu einem Sulfon umgelagert werden.



Das Bromid sollte mit Kaliumtriflinat (anstatt Silbernonaflinat) direkt zum Sulfon umgesetzt werden, die Nukleophilie des Reagens erwies sich jedoch als zu klein.
Versuche, die oben genannten Umsetzungen mit unsubstituiertem Propargylbromid durchzuführen, blieben erfolglos.
Die Alkyl(triflyl)acetylene 18b und 19 sollten durch Propargylumlagerung mit Hilfe einer starken Base (Lithiumisopropylcyclohexylamid LiICA) zu Allenen umgelagert werden. Auch dieser Weg führte nicht zu den gewünschten Verbindungen.

R = Et (18b), H (19)

Durch Oxydation des Propargylsulfides 46 wurde schließlich direkt das Allentriflon 47 erhalten :



42 46 47

Das Allensystem scheint durch den stabilisierenden Einfluss der Tf-Gruppe gegenüber der Propargylstruktur stark begünstigt.
Bei der regiospezifischen Addition an Cyclopentadien erwies sich das Allen 47 als reaktives Dienophil.

2. Experimenteller Teil

2.1 Verwandte Geräte

^{1}H-NMR-Spektroskopie:
VARIAN EM 360 , BRUCKER WH 80

IR-Spektroskopie:
PHILIPPS Pye Unicam SP 1000, PERKIN-ELMER 221

Massenspektroskopie:
VARIAN MAT 311 , MAT 710

Elementaranalyse:
Die Elementaranalysen wurden vom analytischen Service-Labor des Chemischen Zentralinstitutes der Universität Tübingen durchgeführt.

2.2 Vorbemerkungen

Bei den Elementaranalysen ließen sich Schwefel und Fluor aufgrund gegenseitiger Störungen nur ungenau bestimmen. Es wurde daher auf die Angabe von Analysenwerten dieser Elemente verzichtet.

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

2.3 Synthesen

2.3.1 Darstellung von Reagentien und Katalysatoren

2.3.1.1 Trifluormethansulfonsäureanhydrid 16 [1)]

In einem 500ml-Rundkolben mit Destillationsaufsatz (mit VIGREUX-Kolonne) und Trockenrohr werden zu 120g Trifluormethansulfonsäure (0,8mol, 3M-COMPANY) unter Eiskühlung nach und nach 80g P_2O_5 gegeben. Bei einer Ölbadtemperatur von 110°C destilliert bei 79-84°C das rohe Anhydrid in eine eisgekühlte Vorlage. Das nicht überdestillierte Anhydrid wird im Wasserstrahl-Vakuum unter Kühlung der Vorlage mit

Methanol/Trockeneis abdestilliert und für spätere Destillationen aufbewahrt. Es enthält unumgesetzte Säure und wird deshalb nicht dem Rohprodukt beigefügt. Das rohe Anhydrid wird über 20g P_2O_5 nochmals destilliert. Vor-und Nachlauf werden für spätere Destillationen aufbewahrt. Die Die Fraktion 80-83°C wird verwendet. Man erhält 71,5g (64%) einer farblosen Flüssigkeit (Kp.80-83°C).

2.3.1.2 Triflylimidazolid 21 [23]

In einem 500ml-Rundkolben mit Tropftrichter werden 33,9 g Tf_2O 16 (0,12mol) in 30ml abs. Ether innerhalb 40 min. zu 21,7 g Imidazol (0,32 mol) in 300 ml abs. Methylenchlorid getropft. Dabei tritt Erwärmung auf 30°C auf. Nach Stehen über Nacht im Tiefkühlschrank wird der ausgefallene Niederschlag durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird zweimal über eine 20 cm- VIGREUX-Kolonne im Vakuum (1,2 kPa = 9torr) destilliert. Das Produkt kristallisiert in der eisgekühlten Vorlage. Man erhält 16,8g (70%) einer farblosen Flüssigkeit (Kp. 39°C bei 1,2kPa = 9torr).

2.3.1.3 Nonafluor-n-butansulfonsäureanhydrid 17 [21]

Bariumnonaflat [19]:
In einem 2l-Rundkolben werden zu 380g Bariumhydroxid (2,2 mol) in 1,5l Wasser unter anfänglicher Eiskühlung 302g Nonaflylfluorid (1 mol) (BAYER-AG) zugetropft. Nach 48 Stunden Rühren wird die Lösung in einer Porzellanschale eingedampft und der Rückstand mit 2l heißem Aceton extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen über Nacht im Trockenschrank erhält man ein weißes Pulver. Ausbeute: 335g (91%).

Nonafluor-n-butansulfonsäure [19]:
100g des Bariumsalzes (0,14 mol) werden in einem 500ml-Rundkolben mit 80ml konz. Schwefelsäure und 20ml Oleum versetzt. Durch Vakuumdestillation (ohne Kolonne) erhält

man 74,7g (91%) einer farblosen Flüssigkeit (Kp. 96-114°C bei 1,3kPa = 10torr.)

Nonafluor-n-butansulfonsäureanhydrid 17 [21]:
74,7 g der Säure (0,25mol) werden in einem 250ml-Rundkolben über 50g P_2O_5 innerhalb von 2Stunden auf 100°C erhitzt und anschließend über eine 20cm-VIGREUX-Kolonne das rohe Anhydrid im Vakuum abdestilliert.(Rohprodukt: Kp. 79-83°C bei 2 kPa = 15torr). Da die Trennung des Anhydrides von der Säure hier Svhwierigkeiten bereitet, wird noch dreimal über 20g P_2O_5 destilliert. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit, Ausbeute: 34,5g (47%);Kp. 80-82°C bei 2 kPa (15 torr).

2.3.1.4 Kaliumtriflinat [10]

Zu einer 1-molaren Lösung von N-Phenacylphenyltriflamid[87] in abs. Aceton werden 1,2 Äquivalente Kaliumcarbonat gegeben. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und dreimal mit Methylenchlorid gewaschen. Der Rückstand wird nach Trocknen im Vakuumexikkator in einem dicht verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

2.3.1.5 Triethylammoniumnonaflinat

5,68g Nonafluor-n-butansulfinsäure [11] (20mmol) in 50ml abs. Ether werden nach Eiskühlung innerhalb 10min zu 2,02 g Triethylamin (20 mmol) in 50 ml Ether getropft. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Salz wird direkt verwendet.

2.3.1.6 Silbernonaflinat 45 [58]

2,5 g Silbercarbonat (9 mmol) und 80 ml abs. Methanol werden bei Raumtemperatur tropfenweise mit 5,1 g Nonafluor-n-butansulfinsäure [11] versetzt und 1/2 Stunde auf 60°C erhitzt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Salz wird ohne weitere Reinigung verwendet.

2.3.1.7 Silbertrifluormethansulfid [28]

5o g Silberfluorid (0,39 mol) und 60 ml Schwefelkohlenstoff (Überschuss) werden im Autoklaven unter Rühren 12 Stunden auf 160°C erhitzt (400-1000kPa = 4-10bar). Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch dreimal mit je 100 ml Aceton extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 21,8 g (80%) einer kristallinen hellgrauen Substanz.

2.3.1.8 Etherische Lösung von Diazomethan [72]

2g Nitrosomethylharnstoff werden unter Eiskühlung in 15ml 35% wässr.KOH, überschichtet mit 20ml Ether, in einem Erlenmeyer-Kolben portionsweise eingetragen. Danach wird die Etherphase dekantiert und über KOH getrocknet.

Bestimmung der Konzentration der Diazomethanlösung:

Eine genau gewogene Menge Benzoesäure (ca.5g) wird in 10 ml abs. Ether gegeben und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt. Zu dieser Lösung werden genau 3ml der Diazomethanlösung gegeben und der Gehalt durch Rücktitration mit 0,2n NaOH unter gutem Rühren bestimmt. Für stöchiometrische Umsetzungen wird die Diazomethanlösung unmittelbar nach der Titration verwendet.

2.3.1.9 Diazoessigester (Ethyldiazoacetat) [73]

7,5g Glycinethylester-Hydrochlorid [88,89] (54mmol), 15ml Wasser und 35ml Methylenchlorid werden in einem 1l-3Hals-Rundkolben mit Innenthermometer und Tropftrichter auf -5°C gebracht, indem man dem Methanolbad Trockeneis nach Bedarf zufügt. Nun wird eine Lösung von 4,45g Natriumnitrit in 15 ml Wasser zugefügt. Bei einer Innentemperatur von -9°C werden 5,1g 5%-Schwefelsäure innerhalb 10min. zugetropft, wobei die Temperatur nicht unter -9°C und nicht über +1°C liegen soll. Man lässt die Temperatur unter Rühren innerhalb 20min. auf +10°C kommen. Die organische Phase wird mit 50ml 5%-$NaHCO_3$ säurefrei gewaschen, die wässreige Phase mit etwas Methylenchlorid extrahiert, das Extrakt eben-

falls entsäuert und dem ersten beigefügt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel durch Destillation über eine 40cm-Füllkörperkolonne bei 9,3kPa (70torr) und einer Badtemperatur von 30°C weitgehend entfernt. Man erhält 5,15g einer gelben Flüssigkeit, die noch 25 Mol-% Methylenchlorid (^{1}H-NMR) enthält. Die Ausbeute beträgt unter Berücksichtigung des Restgehaltes an Methylenchlorid 63%. Um die thermische Belastung gering zu halten, wird auf Vollständige Entfernung des Methylenchlorides verzichtet.

2.3.1.10 Palladium(II)bis(benzonitril)dichlorid [65]

0,5g (2,82mol) Palladium(II)chlorid werden in 30ml trockenem Benzonitril bei 100°C gelöst. Nach Abkühlen wird dieselbe Menge Petrolether (30-50°C) zugefügt. Nach Stehen im Kühlschrank über Nacht wird der Niederschlag in einem BÜCHNER-Trichter gesammelt und mit Petrolether gewaschen. Man erhält 0,87g (80%) einer gelben kristallinen Verbindung.

2.3.1.11 Nickel(0)bis(triphenylphosphin)dicarbonyl [67]

1,26g Nickeltetracarbonyl (7,4 mmol) und 10ml abs. Ethanol werden in trockener Stickstoffatmosphäre in einem 250ml-3Hals-Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler gegeben. Innerhalb weniger Minuten wird eine Lösung von 3,87 g Triphenylphosphin in 100ml abs. Ethanol zugegeben. Es wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die ausgefallene Substanz in einem BÜCHNER-Trichter abgetrennt, mit Benzol/Ethanol umkristallisiert und mit Ethanol gewaschen. Man erhält 2,8g (59%) einer hellgelben kristallinen Verbindung. Die Kristalle Schmelzen bei 210-215°C unter Zersetzung, wie in der Literatur beschrieben [67].

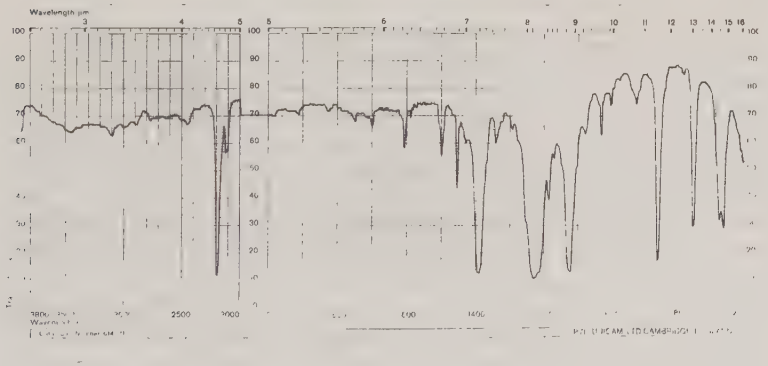
2.3.2 Synthese von Phenyl- und Alkyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen.

2.3.2.1 Phenyl(triflyl)acetylen 11 [47]

In einem von trockenem Stickstoff durchspülten 500ml-3Hals-

Rundkolben werden 31,3ml n-Butyllithium-Lösung (1,6-molar in Hexan)(50mmol) und 100ml abs. Ether gegeben. Unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis werden 5,1g Phenylacetylen (50mmol) innerhalb 10min. zugetropft und anschließend 2 Stunden gerührt. Innerhalb 1 Stunde werden 14,1g Tf_2O 16 (50mmol) in 100ml abs. Ether bei fortgesetzter Kühlung zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich über Nacht auf 10°C. Im Scheidetrichter wird je zweimal mit 100ml halbkonz. $NaHCO_3$ und 100ml halbkonz. NaCl behandelt. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird einer zweimaligen Kugelrohrdestillation bei 90°C und 0,7Pa ($5 \cdot 10^{-3}$torr) unterworfen. Man erhält 5,5g (47%) einer weißen kristallinen Verbindung (Schmp.31°C)

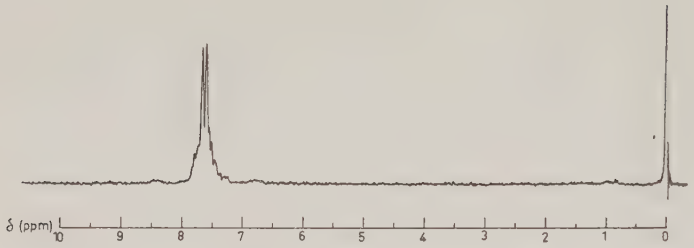
IR-Spektrum von 11 (Film, warme NaCl-Platten) :



(126)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})= 3100(Phenyl, CH-Valenz); 2195(C≡C -Valenz); 1608, 1500(Phenyl,CC-Valenz); 1329(S=O Valenz,antisym.); 1225 (breit,CF-Valenz); 1125(S=O Valenz,sym.)

^{1}H-NMR-Spektrum von 11 (CCl_4,TMS):



(127)

δ(ppm) = 7,2-7,9 (Phenyl)

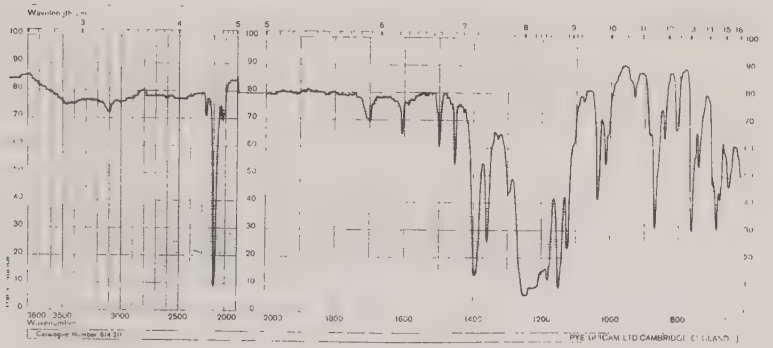
Elementaranalyse von 11 :
Berechnet für $C_9H_5O_2SF_3$: C 46,15%, H 2,14%
Gefunden : C 45,62%, H 2,09%

2.3.2.2 Phenyl(nonaflyl)acetylen 12

In einem mit trockenem Stickstoff gespülten 100ml-3Hals-Rundkolben werden 15ml n-Butyllithium-Lösung (1,6molar in Hexan, 30mmol) und 50ml abs. Ether zusammengegeben. Unter Rühren werden bei Methanol/Trockeneis-Kühlung innerhalb weniger Miruten 3,06 g Phenylacetylen (30mmol) mit einer Spritze durch ein Septum zugegeben. Das Reaktionsgemisch kommt innerhalb einer Stunde wieder auf Raumtemperatur. In einem weiteren 3Hals-Rundkolben (250ml) wird eine Lösung von 17,5g Nf_2O 17 (30mmol) in 50ml abs. Ether unter Stickstoff mit Methanol/Trockeneis gekühlt. Die zuvor dargestellte Lösung von Lithiumphenylacetylid wirdnun innerhalb einer Stunde zugetropft. Man lässt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen. Im Scheidetrichter wird einmal mit halbkonz. $NaHCO_3$ und zweimal mit halbkonz. NaCl behandelt. Nach

Trocknen mit$MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt. Zweimalige Kugelrohrdestillation bei 80°C und 2,7Pa ($2 \cdot 10^{-2}$ torr) liefert 1,6g (28%) eines leicht gelblichen Öls.

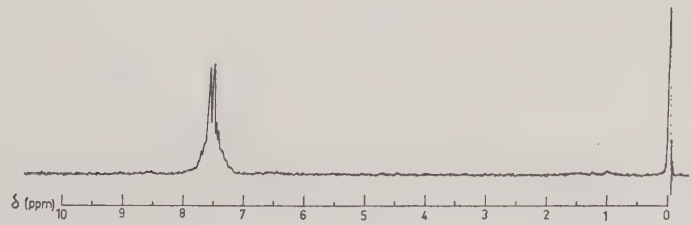
IR-Spektrum von 12 (Film) :



(128)

$\tilde{\nu}$(cm^{-1}) = 3100(Phenyl,CH-Valenz); 2200(C≡C Valenz); 1608, 1500(Phenyl,CC-Valenz); 1395(S=O Valenz,antisym.); 1180-1250(breit,CF-Valenz); 1150(S=O Valenz, sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 12 (CCl_4,TMS) :



(129)

δ(ppm) = 7,15-7,85 (Phenyl)

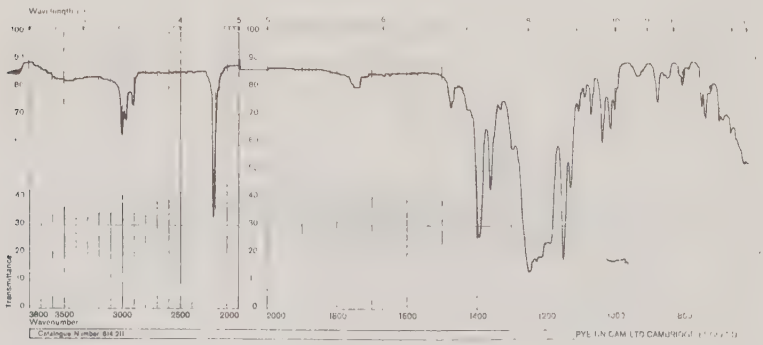
Elementaranalyse von 12 :

Berechnet für $C_{12}H_5O_2SF_9$: C 37,50%, H 1,30%
Gefunden : C 38,12%, H 1,35%

2.3.2.3 n-Propyl(nonaflyl)acetylen 18a

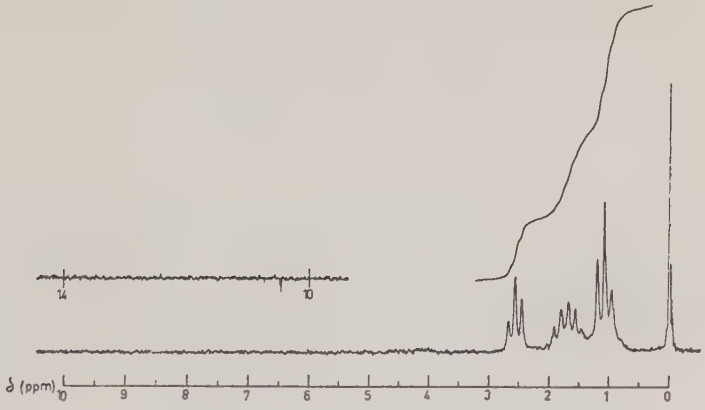
In einen von trockenem Stickstoff durchspülten 1l-3Hals-Rundkolben werden 61ml n-BuLi-Lösung (1,6molar in Hexan, 97mmol) und 150ml abs. Ether gegeben. Unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis werden 9,4ml n-Pentin-(1) (95mmol) mit einer Spritze durch ein Septum innerhalb 10min. zugegeben. Nach einer Stunde Rühren werden durch einen Tropftrichter 55,4g Nf_2O 17 (95mmol) in 150ml abs. Ether innerhalb einer Stunde zugetropft. Das Gemisch kommt über Nacht auf Raumtemperatur. Im Scheidetrichter wird einmal mit halbkonz. $NaHCO_3$ und zweimal mit halbkonz. NaCl geschüttelt. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels erfolgt zweimalige Kugelrohrdestillation bei 4 Pa (0,03torr) und 90°C. Das Produkt ist säurehaltig und wird mit festem $NaHCO_3$ und 50ml Petrolether (30-50°C) versetzt. Nach Filtration und Trocknen mit $MgSO_4$ wird der Petrolether entfernt. Man erhält 1,94g (6%) eines leicht gelblichen Öls.

IR-Spektrum von 18a (Film) :



$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2905-3000(CH-Valenz); 2220(C≡C Valenz); 1394(S=O Valenz,antisym.); 1180-1250(breit,CF-Valenz); 1150(S=O Valenz, sym.)

^{1}H-NMR-Spektrum von 18a (CCl_4,TMS) :



(131)

δ (ppm) = 1,05(t,3H,-CH_3); 1,68(m,2H,-CH_2-); 2,55(t,2H,-CH_2-)

Elementaranalyse von 18a:

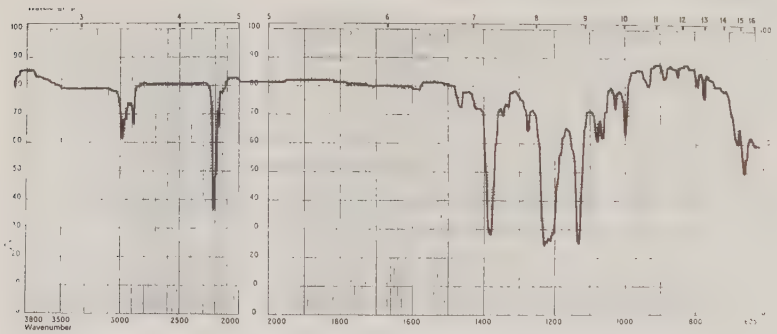
Berechnet für $C_9H_7O_2SF_9$: C 30,86%, H 2,00%
Gefunden: C 30,21%, H 1,94%

2.3.2.4 n-Propyl(triflyl)acetylen 18b

In einen mit trockenem Stickstoff durchspülten 500ml-3Hals-Rundkolben werden 57,7 ml n-BuLi-Lösung (1,6molar in Hexan, 92,4mmol) und 150ml abs. Ether gegeben. 6,3g n-Pentin-(1) (92,4mmol) werden innerhalb 10min. mit einer Spritze durch ein Septum unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis zugegeben. Nach 100min. Rühren werden 26,1g Tf_2O 16 (92,4mmol) in

100ml abs. Ether innerhalb 1 Stunde zugetropft. Das Gemisch kommt über Nacht auf Raumtemperatur. Im Scheidetrichter wird dreimal mit halbkonz. NaCl geschüttelt. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt. Zweimalige Kugelrohrdestillation bei 110°C und 6,7Pa (0,05torr) liefert eine säurehaltige Flüssigkeit, welche mit 50ml abs. Ether und etwas festem $NaHCO_3$ versetzt wird. Nach Filtration und Trocknen mit $MgSO_4$ wird der Ether entfernt. Man erhält 0,7g (7%) eines leicht gelblichen Öls.

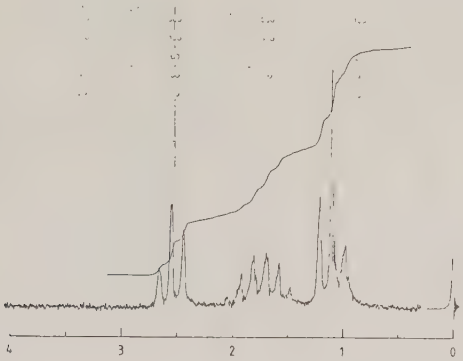
IR-Spektrum von 18b (Film) :



(132)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2884-2992(CH-Valenz); 2218(C≡C Valenz); 1382(S=O Valenz, antisym.); 1218(breit, CF-Valenz); 1133(S=O Valenz, sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 18b (CCl_4,TMS,gespreizt) :



(133)

δ(ppm) = 1,10(t,3H,-CH_3); 1,78(m,2H,-CH_2-); 2,57(t,2H,-CH_2-)

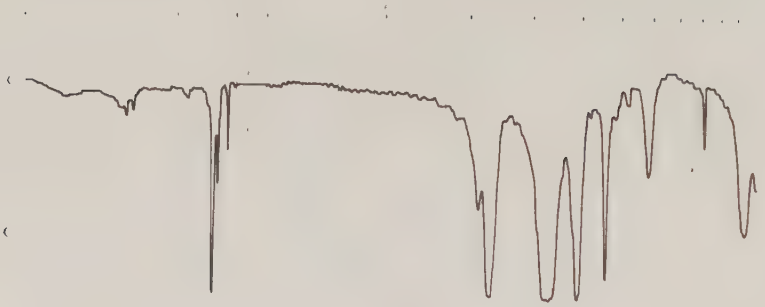
Elementaranalyse von 18b :

Berechnet für $C_6H_7O_2SF_3$: C 36,00%, H 3,52%
Gefunden : C 35,51%, H 3,49%

2.3.2.5 Methyl(triflyl)acetylen 19

In einen mit trockenem Stickstoff gespülten 250ml-3Hals-Rundkolben wird Propin in 30ml abs. Ether eingeleitet, wobei mit einem Eisbad gekühlt wird. Innerhalb 40min. werden nun 25ml n-BuLi-Lösung (1,6molar in Hexan, 40mmol) zugetropft. Danach wird noch weitere 40 min. Propin eingeleitet. Nach Kühlen mit Methanol/Trockeneis werden innerhalb 1 Stunde 11,3g Tf_2O 16 (40mmol) in 50ml abs. Ether zugetropft. Innerhalb 5 Stunden lässt man auf Raumtemperatur kommen. Im Scheidetrichter wird einmal mit halbkonz.$NaHCO_3$ und zweimal mit halbkonz. NaCl geschüttelt. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt. Kugelrohrdestillation bei 50°C und 133Pa (1torr) liefert 2,4g (35%) einer farblosen Flüssigkeit.

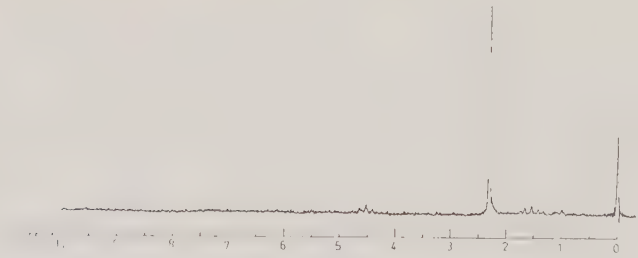
IR-Spektrum von 19 (Film) :



(134)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2870-3000(CH-Valenz); 2075-2205(C≡C Valenz); 1380(S=O Valenz,antisym.); 1212(CF-Valenz); 1130(S=O Valenz, sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 19 (CCl_4,TMS) :



(135)

δ (ppm) = 2,28(s,-CH_3)

Elementaranalyse von 19 :

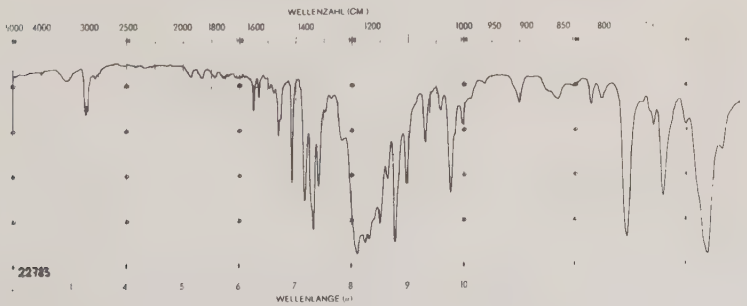
Berechnet für $C_4H_3O_2SF_3$: C 27,91%, H 1,76%
Gefunden : C 27,53%, H 1,72%

2.3.3 Eigenschaften von Phenyl- und Alkyl(perfluoralkansulfonyl)acetylenen.

2.3.3.1 Addition von Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) an Phenyl(nonaflyl)acetylen 12.

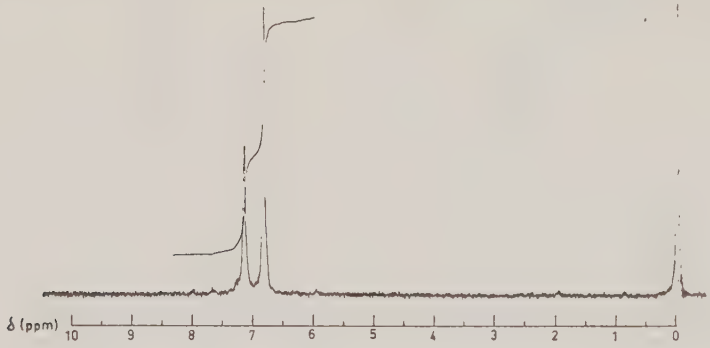
In einem mit trockenem Stickstoff durchspülten 50ml-2Hals-Rundkolben werden 0,38g Tetracyclon und 0,38g Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 (jeweils 1 mmol) in 5 ml abs. Toluol unter Rückfluss gekocht. Nach 5 Tagen wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zweimal aus Toluol/Petrolether (30-50°C) umkristallisiert. Wegen störender polymerer Verunreinigungen wird viel Lösungsmittel verwendet. Nach Trocknen im Vakuum bei 60°C (Trockenpistole) erhält man 0,13g (18%) eines leicht hellgrauen Pulvers; Schmp. 214-215°C, (22).

IR-Spektrum von 22 (KBr) :



$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3400(Wasser); 3010-3050(CH-Valenz); 1602,1495 (aromat.CC-Valenz); 1359(S=O Valenz,antisym.); 1178-1235 (breit,CF-Valenz); 1141(S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 22 ($CDCl_3$,TMS) :



(137)

δ (ppm) = 6,82(s,15H,Phenyl); 7,15(s,10H,Phenyl).

Elementaranalyse von 22 :

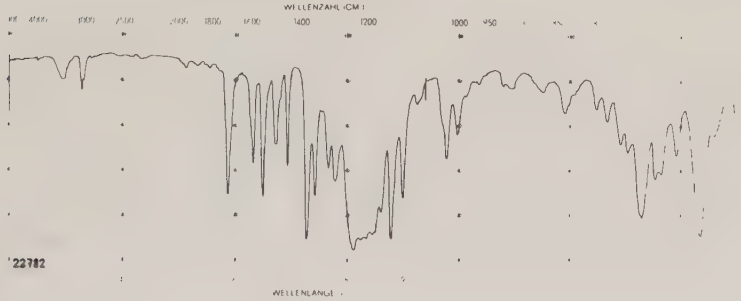
Berechnet für $C_{40}H_{25}O_2SF_9$: C 64,86%, H 3,38%
Gefunden : C 65,62%, H 3,46%

2.3.3.2 Addition von 1,3-Diphenylisobenzofuran an Phenyl-(nonaflyl)acetylen 12 .

In einem mit trockenem Stickstoff gespülten 50ml-2Hals-Rundkolben werden 0,27g 1,3-Diphenylisobenzofuran und 0,38 g Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 (jeweils 1 mmol) in 5ml abs. Toluol unter Rückfluss erhitzt. Nach 4 Tagen wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in abs. Ether gelöst und über Aktivkohle filtriert. Nach Entfernen des Ethers wird zweimal mit viel Toluol/Petrolether (30-50°C) umkri-

stallisiert. Man erhält 0,25g (38%) einer gelben kristallinen Verbindung (23a),Schmp. 166-168°C .

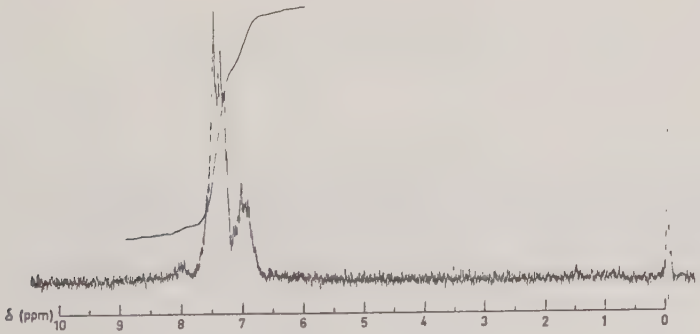
IR-Spektrum von 23a (KBr) :



(138)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3400(Wasser); 3050-3020(CH-Valenz); 1706(C=C Valenz); 1585,1491(Phenyl,CC-Valenz); 1378(S=O Valenz,antisym.) 1165-1235(breit,CF-Valenz); 1140(S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 23a ($CDCl_3$,TMS) :



(139)

δ (ppm) = 6,7-7,7 (m,Phenyl)

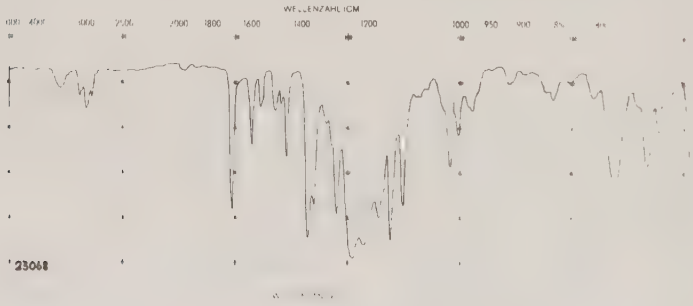
Elementaranalyse von 23a :

Berechnet für $C_{32}H_{19}O_3SF_9$: C 58,72%, H 2,92%
Gefunden : C 59,55%, H 2,97%

2.3.3.3 Addition von 1,3-Diphenylisobenzofuran an n-Propyl-(nonaflyl)acetylen 18a .

In einem mit trockenem Stickstoff gespülten 50ml-2Hals-Rundkolben werden 0,27g 1,3-Diphenylisobenzofuran und 0,35 g n-Propyl(nonaflyl)acetylen 18a (jeweils 1 mmol) in 5 ml abs. Toluol 5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit viel Toluol/Petrolether (30-50°C) umkristallisiert. Man erhält 70mg(12%) eines weißen Pulvers (23b), Schmp. 198-199°C .

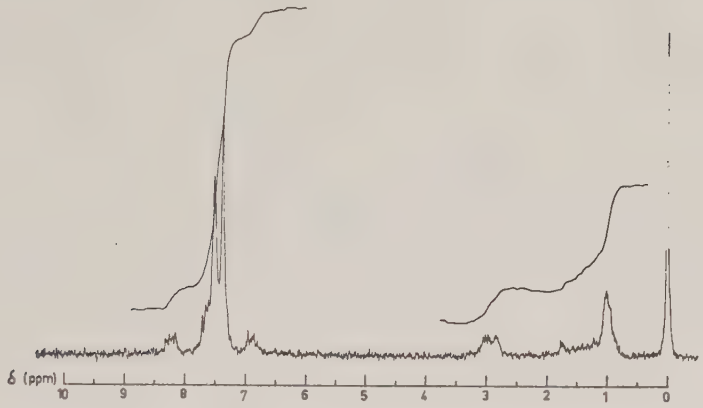
IR-Spektrum von 23b (KBr) :



(140)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3400(Wasser); 2900-2980(aliphat.CH-Valenz); 3100(aromat.CH-Valenz); 1685(C=C Valenz); 1590,1495(aromat. CC-Valenz); 1374(S=O Valenz,antisym.); 1170-1240(breit,CF-Valenz); 1142(S=O Valenz,sym.) .

^{1}H-NMR-Spektrum von 23b ($CDCl_3$,TMS) :



(141)

δ (ppm) = 0,8-3,15(m,7H,Propyl); 6,7-8,35(m,14H,Phenyl).

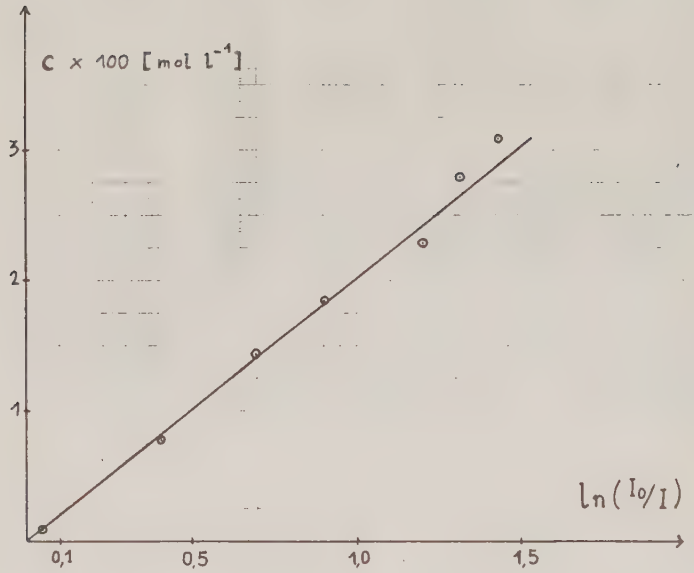
Elementaranalyse von 23b :

Berechnet für $C_{29}H_{21}O_3SF_9$: C 56,13%, H 3,39%
Gefunden : C 55,61%, H 3,32%

2.3.3.4 Kinetische Messung der Addition von Phenyl(triflyl)-acetylen 11 an Tetracyclon.

Eichkurve :

In jeweils 5 ml abs. p-Cymol werden genau eingewogene Mengen an Phenyl(triflyl)acetylen gelöst und die IR-Absorption bei 2195cm^{-1} aufgezeichnet. Die Extinktionswerte werden gegen die Konzentrationen graphisch aufgetragen :



(142)

Steigung m = 0,020 mol·l^{-1}

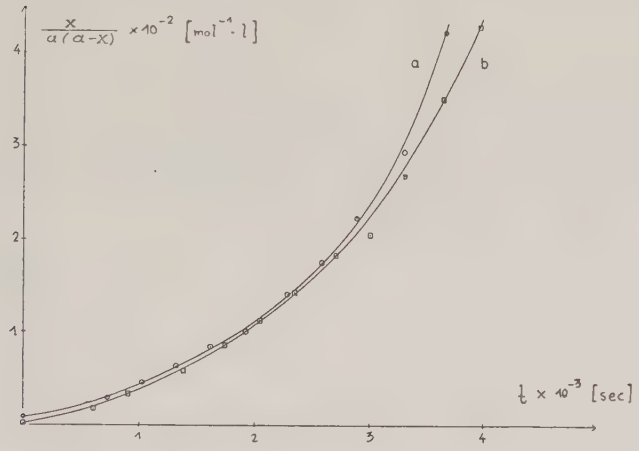
Kinetische Messungen :

Ein mit trockenem Stickstoff gespülter 50ml-3Hals-Rundkolben mit Innenthermometer und Rückflusskühler wird in ein Ölbad gebracht, das bei konstanter Temperatur von 174°C gehalten wird. Von genau 20ml abs. p-Cymol werden etwa 18 ml dazu verwendet, um 0,295g Tetracyclon(0,77mmol) im Reaktionsgefäß zu lösen. Bei konstanter Innentemperatur von 174°C wird die äquimolare Menge Phenyl(triflyl)acetylen, 180,2mg , mit Hilfe des restlichen p-Cymol hineingespült. Sobald die Temperatur wieder konstant ist, wird mit einer PASTEUR-Pipette eine Probe (ca.0,3ml) entnommen und nach kurzem Abkühlen in die IR-Messzelle gegeben. Innerhalb einer Stunde werden ca. 12 Messungen vorgenommen. Die ki-

netische Messung wird zweimal durchgeführt (a,b).

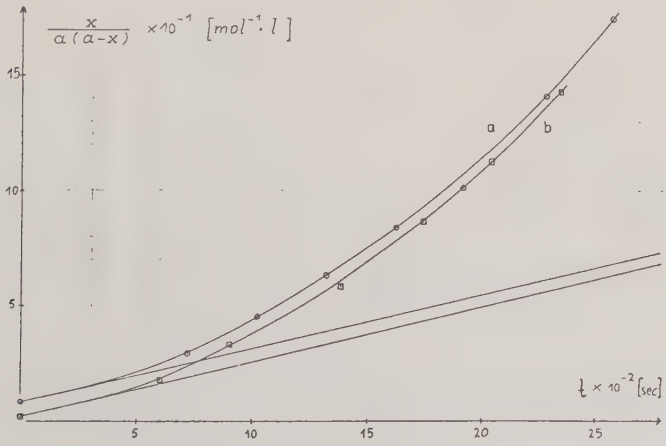
Graphische Auswertung:

Darstellung aller Messwerte:



(143)

Darstellung unter Verwendung der jeweils ersten 7 Messwerte zur Bestimmung der Steigung im Anfangsbereich:



(144)

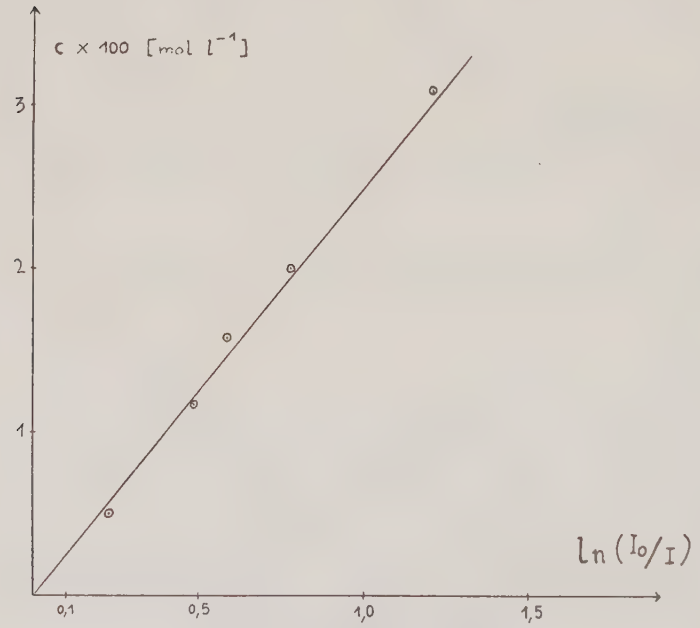
Auswertung von (144) :

1.Messung (a): k_2 = 0,023 $l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$
2.Messung (b): k_2 = 0,024 $l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$

2.3.3.5 Kinetische Messung der Addition von Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 an Tetracyclon.

Eichkurve:

In jeweils 5ml abs. p-Cymol werden genau gewogene Mengen an Phenyl(nonaflyl)acetylen gelöst und die IR-Absorption bei 2200 cm^{-1} aufgezeichnet. Die Extinktionswerte werden gegen die Konzentrationen graphisch aufgetragen:



(145)

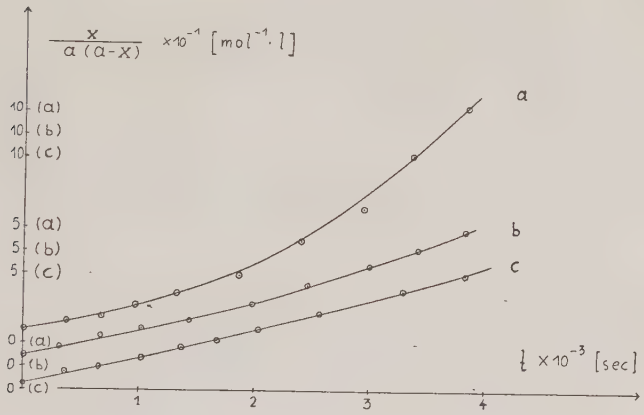
Steigung m = 0,025 $mol \cdot l^{-1}$

Kinetische Messungen:

Man geht genauso vor wie in 2.3.3.4, als Acetylenkomponente werden 295,7 mg Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 (0,77mmol) verwendet. Die Bestimmung wird in diesem Fall dreimal durchgeführt (a,b,c) .

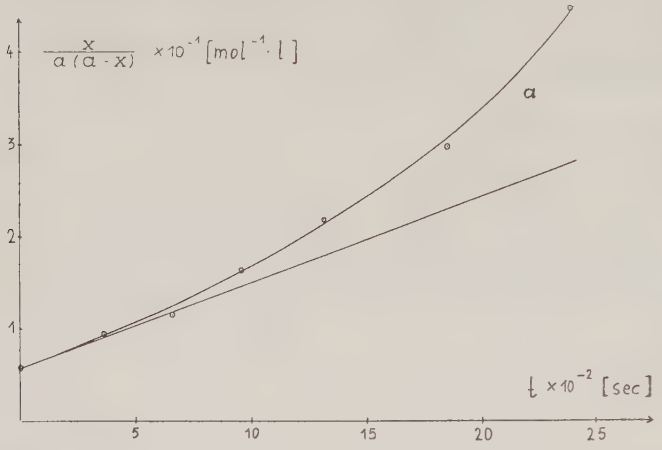
Graphische Auswertung:

Darstellung aller Messwerte:

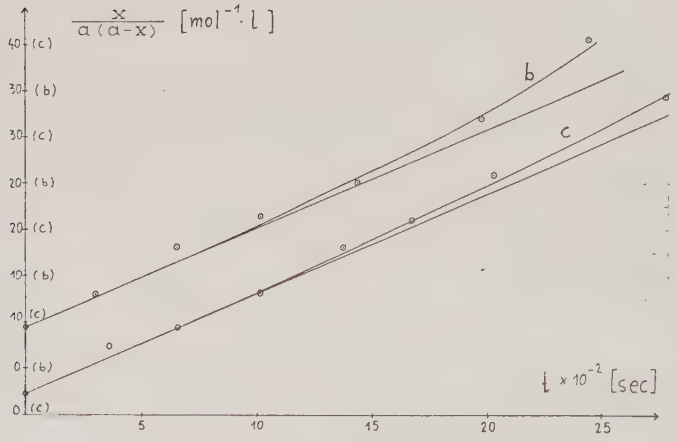


(146)

Darstellung unter Verwendung der jeweils ersten 7 Messwerte zur Bestimmung der Steigung im Anfangsbereich :



(147)



(148)

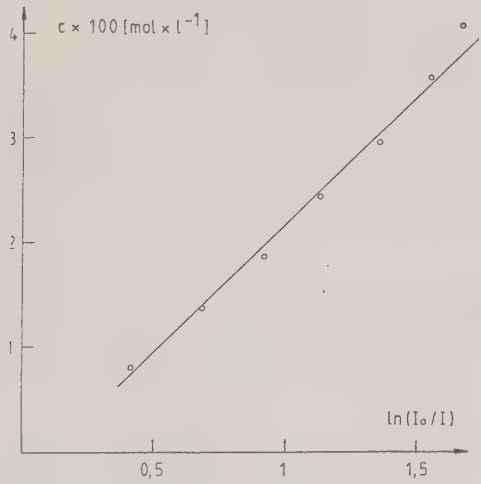
Auswertung von (147),(148):

1.Messung (a) : $k_2 = 0{,}0095\ l\cdot mol^{-1} sec^{-1}$
2.Messung (b) : $k_2 = 0{,}0106\ l\cdot mol^{-1} sec^{-1}$
3.Messung (c) : $k_2 = 0{,}0108\ l\cdot mol^{-1} sec^{-1}$

2.3.3.6 Kinetische Messung der Addition von Phenyl(triflyl)-acetylen 11 an Cyclopentadien.

Eichkurve:

In jeweils 5ml abs.CCl_4 werden genau gewogene Mengen von Phenyl(triflyl)acetylen gelöst und die IR-Absorption um 2200cm^{-1} aufgezeichnet. Die Extinktionswerte werden gegen die Konzentrationen graphisch aufgetragen:



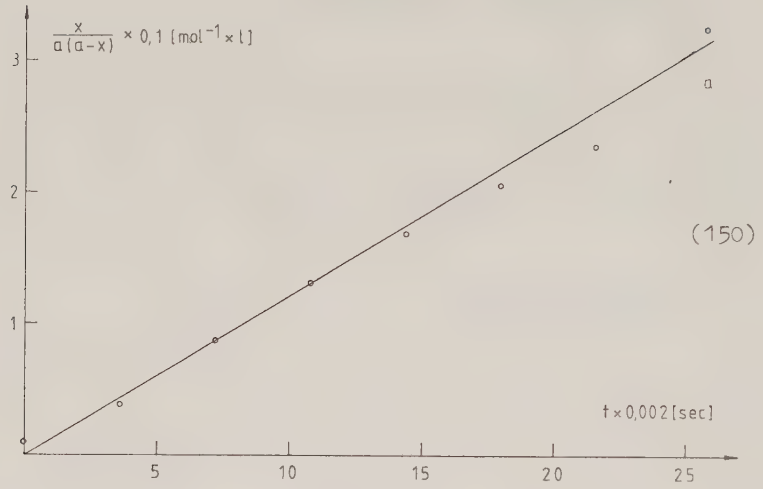
(149)

Steigung m = 0,024 mol·l^{-1}

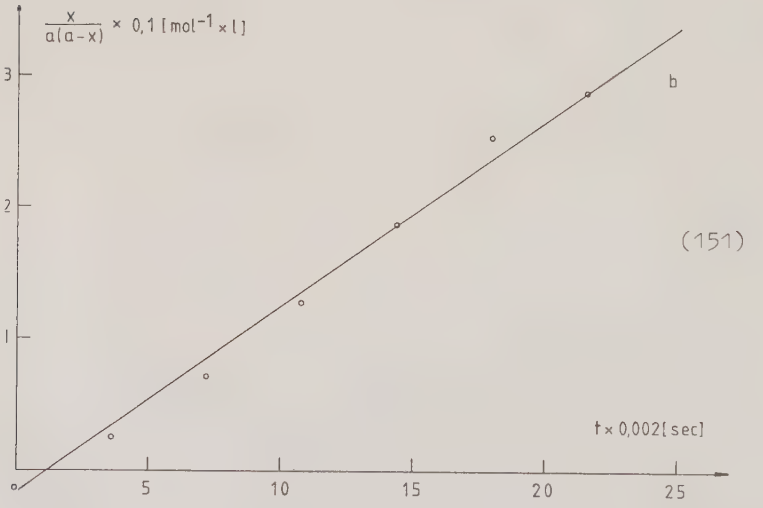
Kinetische Messungen :

187,4mg Phenyl(triflyl)acetylen 11 (0,8mmol) und 20ml abs. CCl_4 werden in einem 50ml-Rundkolben auf 30°C thermostatisiert. Nun werden genau 52,9 mg Cyclopentadien zugefügt. Nach wenigen Minuten wird die erste Probe entnommen (ca. 0,3ml) und direkt in die IR-Messzelle gegeben. Innerhalb 3,5 Stunden werden ca. 8 Messungen vorgenommen. Die kinetische Messung wird dreimal durchgeführt.(a,b,c).

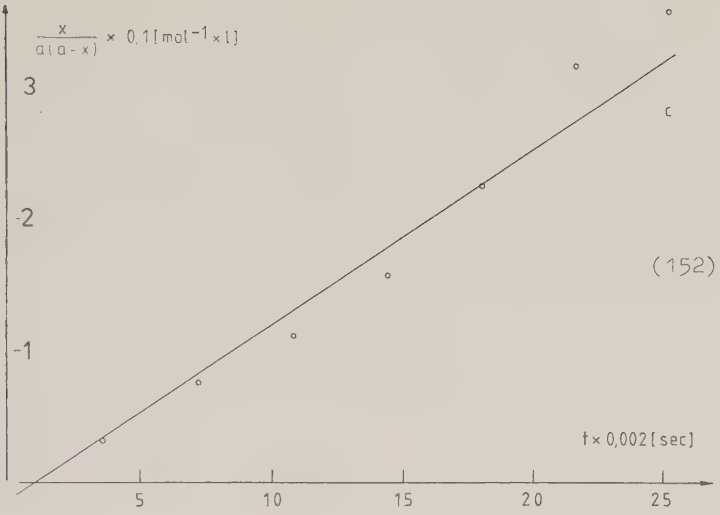
Graphische Auswertung:



(150)



(151)



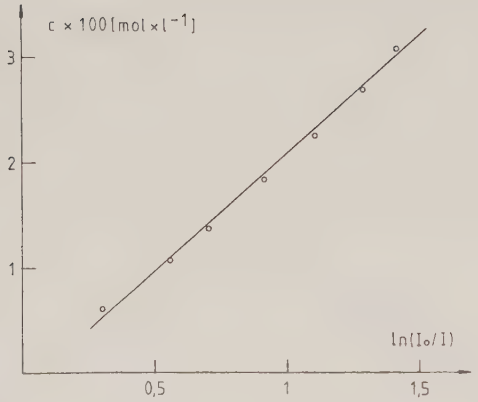
Auswertung von (150-152) :

1.Messung (a) : k_2 = 0,0024 $l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$
2.Messung (b) : k_2 = 0,0028 $l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$
3.Messung (c) : k_2 = 0,0027 $l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$

2.3.3.7 Kinetische Messung der Addition von Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 an Cyclopentadien.

Eichkurve :

In jeweils 5ml abs. CCl_4 werden genau gewogene Mengen von Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 gelöst und die IR-Absorption um 2200 cm^{-1} aufgezeichnet. Die Extinktionswerte werden gegen die Konzentrationen graphisch aufgetragen:

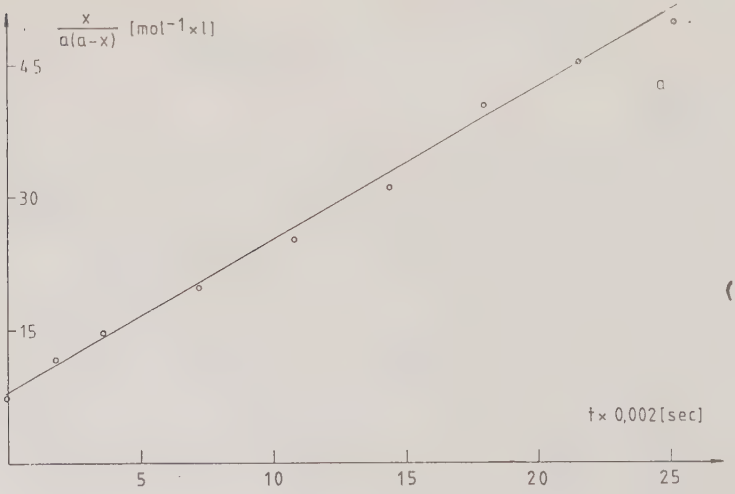


(153)

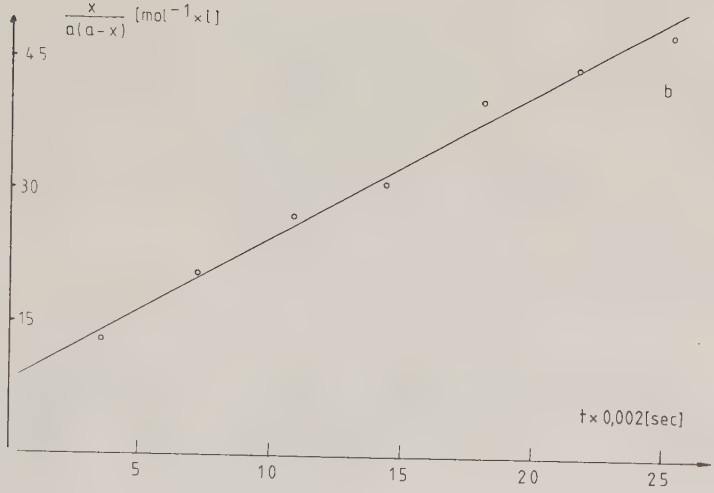
Steigung m = 0,022 $mol \cdot l^{-1}$

Kinetische Messungen:

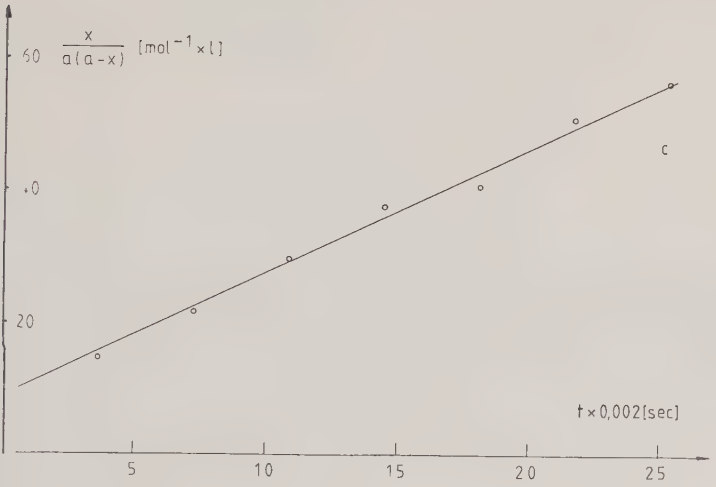
Man geht genauso vor wie in 2.3.3.6 ; als Acetylenkomponente werden 307,4mg Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 (0,8mmol) eingesetzt. Die Bestimmung wird dreimal durchgeführt (a,b,c).



(154)



(155)



(156)

Auswertung von (154-156) :

1.Messung (a) : $k_2 = 0{,}0035\ l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$

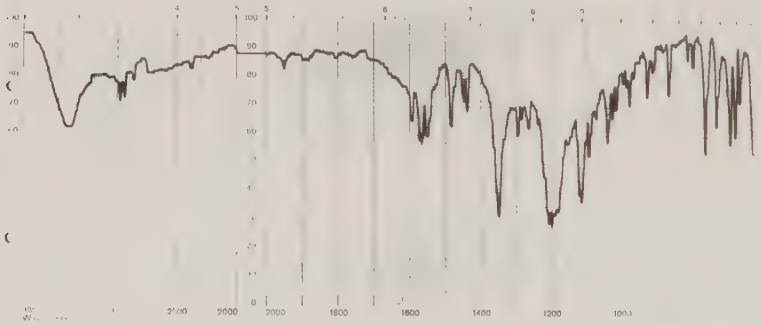
2.Messung (b) : $k_2 = 0{,}0033\ l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$

3.Messung (c) : $k_2 = 0{,}0038\ l \cdot mol^{-1} sec^{-1}$

2.3.3.8 Charakterisierung der Cyclopentadien-Addukte von Phenyl(triflyl)acetylen 11 und Phenyl(nonaflyl)-acetylen 12.

Die Lösungen aus den kinetischen Messungen werden jeweils vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Im Falle des aus Phenyl(triflyl)acetylen gewonnenen Adduktes 23a erhält man ein farbloses Öl, aus dem durch Zugabe von Petrolether (30-50°C) 290mg (40%) einer weißen kristallinen Verbindung (23a) erhalten werden (Schmp. 75-76°C).

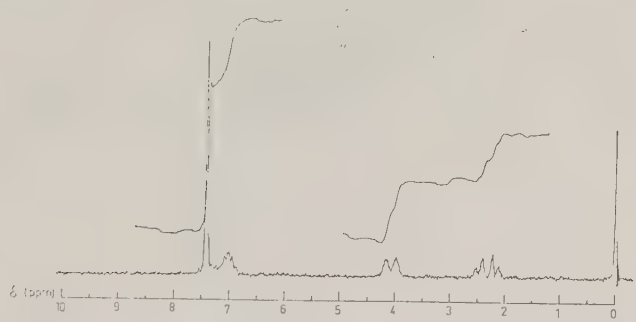
IR-Spektrum von 23a (KBr) :



(157)

$\tilde{\nu}$(cm^{-1}) = 3400(Wasser); 2860-2980(CH-Valenz); 1592,1483 (Phenyl,CC-Valenz); 1570,1550(C=C Valenz); 1350(S=O Valenz, antisym.); 1195(breit,CF-Valenz); 1120(S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 23a (CCl_4,TMS):



(158)

δ(ppm) = 2,05-2,60(m,2H,-CH_2-); 3,86-4,25(m,2H,-CH); 7,00 (m,2H,olefin.H); 7,37(s,5H,Phenyl).

Elementaranalyse von 23a :

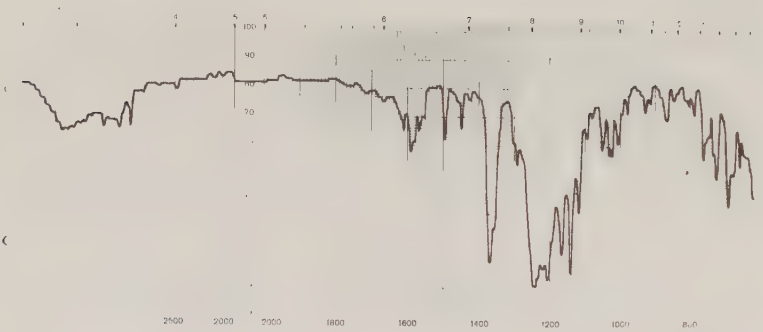
Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2SF_3$: C 56,00%, H 3,67%
Gefunden: C 56,14%, H 3,65%

Massenspektrum von 23a :

m/e = 300(M^+,39%), 231(M-CF_3,8%), 167(M-SO_2CF_3,97%), 66(C_5H_6,100%).

Im Falle des aus Phenyl(nonaflyl)acetylen 12 gewonnenen Adduktes 23b erhält man zunächst ein braunes Öl, aus dem durch Reinigung über eine kurze Kieselgel-Säule 480mg (44%) eines farblosen Öles (23b) gewonnen werden. Eine Kristallisation gelingt in diesem Fall nicht.

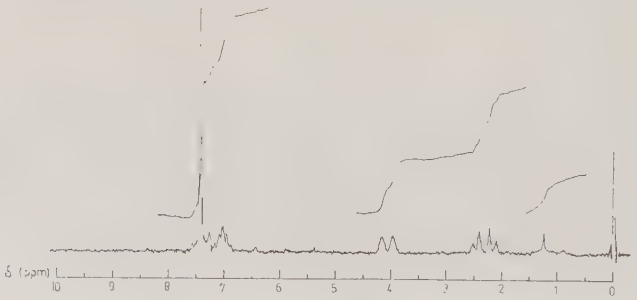
IR-Spektrum von 23b (Film) :



(159)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2865-3098(CH-Valenz); 1610,1495(Phenyl,CC-Valenz); 1585,1568(C=C Valenz); 1370(S=O Valenz,antisym.); 225 (breit,CF-Valenz); 1142(S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 23b (CCl_4,TMS):



(160)

δ (ppm) = 2,07-2,56(m,2H,$-CH_2-$); 3,87-4,25(m,2H,-CH); 7,0 (m,2H,olefin.H); 7,40(s,5H,Phenyl).

Elementaranalyse von 23b :

Berechnet für $C_{17}H_{11}O_2SF_9$: C 45,34%, H 2,46%
Gefunden: C 45,96%, H 2,46%

Massenspektrum vor 23b :

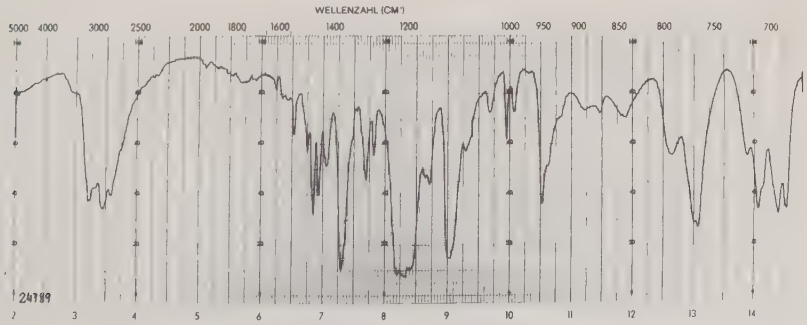
m/e = 450(M^+,30%), 431(M-F,2%), 384(M-C_5H_6,1%), 231(M-C_4F_9, 8%), 167(M-$C_4F_9SO_2$,100%), 66(C_5H_6,64%).

2.3.3.9 Addition von Diazomethan an Phenyl(triflyl)acetylen 11.

Darstellung des Pyrazols 25 :

Zu 234mg Phenyl(triflyl)acetylen 11 (1mmol) in 20ml abs. Ether wird bei 0°C die äquivalente Menge an etherischer Diazomethanlösung (s.2.3.1.8) langsam unter Rühren zugetropft. Das Reagens wird sofort entfärbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus CCl_4 erhält man 128mg (43%) eines weißen Pulvers (25),Schmp. 102-104°C .

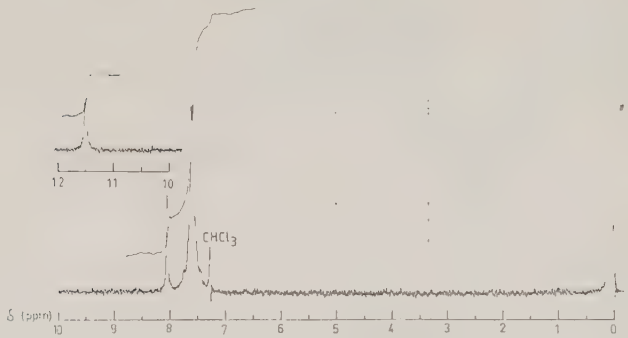
IR-Spektrum von 25 (KBr) :



(161)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2790-3110(CH-Valenz); 1605,1535,1483,1462,1445, 1408(Phenyl-und Pyrazolring-Valenz,nicht zugeordnet); 1371(S=O Valenz,antisym.); 1202(breit,CF-Valenz); 1103 (S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 25 ($CDCl_3$,TMS) :



(162)

δ(ppm) = 7,57(m,5H,Phenyl); 8,03(s,1H,=CH- im Pyrazolring); 11,47(s,1H,NH).

Elementaranalyse von 25 :

Berechnet für $C_{10}H_7N_2O_2SF_3$: C 43,48%, H 2,55%, N 10,14%
Gefunden : C 42,93%, H 2,48%, N 9,75%

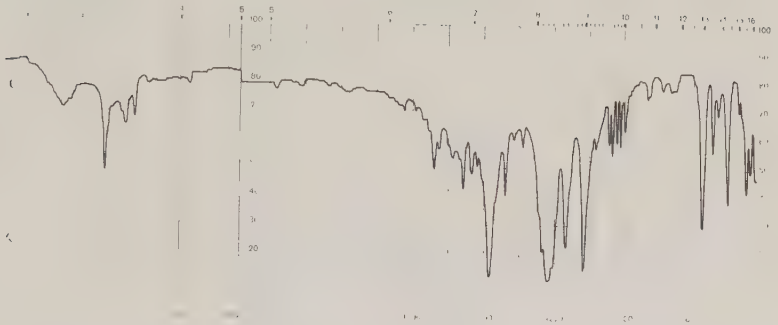
Massenspektrum von 25 :

m/e = 276(M^+,57%); 207(M-CF_3,100%).

Darstellung des Methylpyrazols 26 :

263 mg Phenyl(triflyl)acetylen 11 (1,12mmol) in 20ml abs. Ether werden bei -24°C innerhalb 15 min. mit der dreifachen molaren Menge Diazomethanlösung (s.2.3.1.8) versetzt. Nach 1/2 Stunde wird die Kühlung unterbrochen. Nach 2 Std. wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus CCl_4 umkristallisiert. Man erhält 105mg (32%) einer weißen kristallinen Verbindung (26), Schmp. 116-117°C .

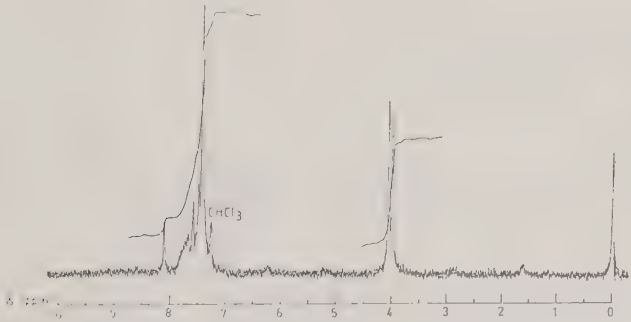
IR-Spektrum von 26 (KBr) :



(163)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3480(Wasser); 3125-2880(CH-Valenz); 1540-1435 (Phenyl-und Pyrazolring-Valenz,nicht zugeordnet); 1385 (S=O Valenz,antisym.); 1220(breit,CF-Valenz); 1118(S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 26 ($CDCl_3$,TMS) :



(164)

δ (ppm) = 4,01(s,3H,-CH_3); 4,07(s,3H,-CH_3); 7,3-7,9(m,11H, =CH- in Phenyl-und Pyrazolring); 8,14(s,1H,=CH- im Pyrazolring).

Elementaranalyse von 26 :

Berechnet für $C_{11}H_9N_2O_2SF_3$: C 45,52% H 3,13% N 9,65%
Gefunden : C 45,25% H 3,09% N 9,58%

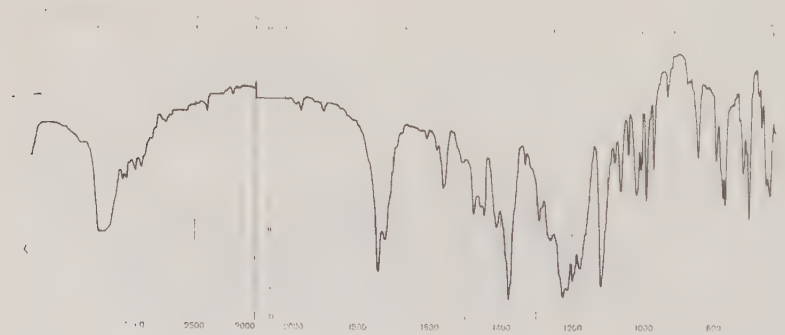
Massenspektrum von 26 :

m/e = 290(M^+,100%); 220(M-CF_3-H,80%); 141(M-CF_3SO_2-CH_3-H, 67%).

2.3.3.10 Addition von Diazoessigester (Ethyldiazoacetat) an Phenyl(triflyl)acetylen 11 .

477mg Phenyl(triflyl)acetylen 11 (2,04mmol), gelöst in 5ml abs. Methylenchlorid werden mit 233mg Diazoessigester (s. 2.3.1.9) (2,04mmol), gelöst in 5ml abs.Methylenchlorid im Verlauf von 1/2Stunde bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wird mit DC ($CHCl_3$) verfolgt. Nach 4 Tagen wird das Lösungsmittel entfernt. Umkristallisation aus CCl_4 liefert 510mg (72%) eines weißen feinkristallinen Feststoffes (27a,b),Schmelzbereich 147-165°C.

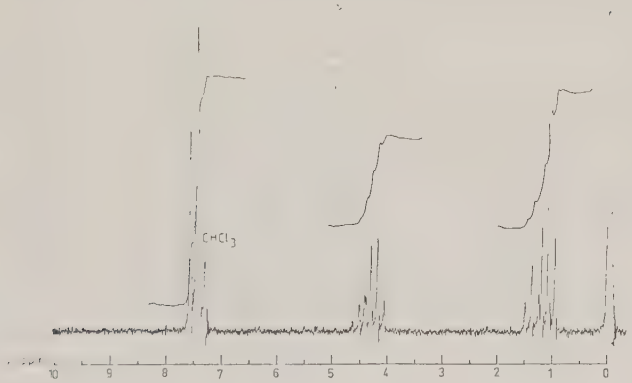
IR-Spektrum von 27a,b (KBr) :



(165)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3260(breit,NH-Valenz); 3110-2950(CH-Valenz); 1740,1722(C=O Valenz); 1560-1448(Phenyl-und Pyrazolring-Valenz); 1378(S=O Valenz,antisym.); 1205(breit,CF-Valenz); 1120(S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 27a,b ($CDCl_3$,TMS) :



(166)

27a: δ(ppm) = 1,10(t,J=7Hz,3H,-CH_3); 4,22(q,J=7Hz,2H,-CH_2-); 7,14(s,5H,Phenyl).

27b: δ(ppm) = 1,41(t,J=7Hz,3H,-CH_3); 4,35(q,J=7Hz,2H,-CH_2-); 7,56(s,5H,Phenyl).

Elementaranalyse von 27a,b :

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4N_2SF_3$: C 44,83% H 3,18% N 8,04%
Gefunden : C 44,88% H 3,23% N 7,96%

Massenspektrum von 27a,b :

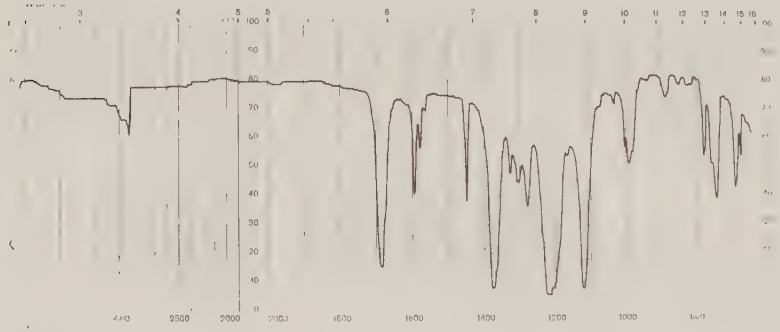
m/e = 348(M^+,100%); 333(M-CH_3,4%); 320(M-N_2,9%); 303(M-C_2H_5O,21%); 279(M-CF_3,22%); 251(M-CF_3-N_2,51%); 233(M-CF_3-C_2H_5OH,90%).

2.3.3.11 Addition von Wasser an Phenyl(triflyl)acetylen 11.

470mg Phenyl(triflyl)acetylen 11 (2mmol) werden zusammen mit 1,7ml Wasser (50-facher molarer Überschuss) in 4ml Aceton gelöst. Es wird bei Raumtemperatur unter Stickstoff 3 Tage gerührt und die Reaktion mit DC ($CHCl_3$) verfolgt. Danach werden Lösungsmittel und Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Petrolether(30-50°C)/Methy-

lenchlorid umkristallisiert. Man erhält 240mg(47%) einer farblosen kristallinen Verbindung 28 (Schmp.35-36°C).

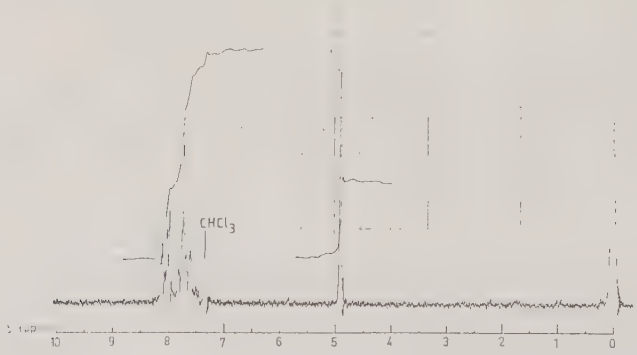
IR-Spektrum von 28 (Film, warme NaCl-Platten) :



(167)

$\tilde{\nu}$(cm^{-1}) = 3070-2920(CH-Valenz); 1686(C=O Valenz); 1595, 1578(aromat.CC-Valenz); 1449(aliphat.CC-Valenz); 1375(S=O Valenz,antisym.); 1214(breit,CF-Valenz); 1122(S=O Val.,sym.)

^{1}H-NMR-Spektrum von 28 ($CDCl_3$,TMS) :



(168)

δ(ppm) = 4,90(s,2H,-CH_2-); 8,11-7,45(m,5H,Phenyl).

Elementaranalyse von 28 :

Berechnet für $C_9H_7O_3SF_3$: C 42,86% H 2,80%
Gefunden : C 43,21% H 2,84%

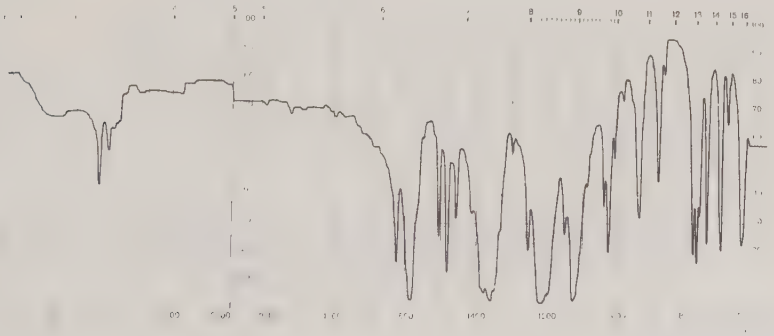
Massenspektrum von 28 :

m/e = 252(M^+,48%); 183(M-CF_3,28%); 119(M-SO_2CF_3,13%);105 (M-$CH_2SO_2CF_3$,100%); 91(M-CO-SO_2CF_3,40%); 77(C_6H_5,98%); 69(CF_3,19%); 28(CO,43%); 18(H_2O,27%).

2.3.3.12 Addition von Ethanol an Phenyl(triflyl)acetylen11

65mg Phenyl(triflyl)acetylen 11 (0,28mmol) werden bei Raumtemperatur in 5ml abs. Ethanol gelöst und unter Stickstoff gerührt. Die Reaktion wird mit DC ($CHCl_3$) verfolgt. Nach 1 Tag wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuumexikkator erhält man 42mg (53%) einer farblosen nadelförmig kristallisierten Verbindung (29),Schmp.97,0-97,5°C.

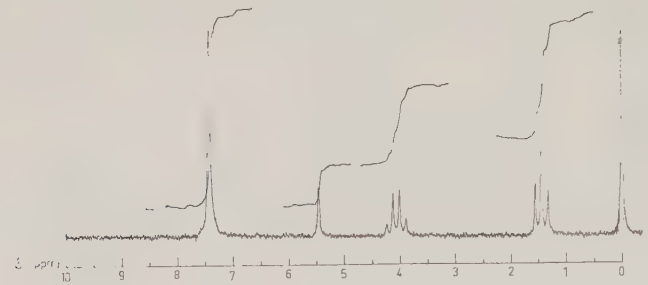
IR-Spektrum von 29 (KBr) :



(169)

$\tilde{\nu}$(cm^{-1}) = 3110(=CH Valenz); 3035(aromat.CH-Valenz); 3000-2935(Ethyl,CH-Valenz); 1583(C=C Valenz); 1505(aromat.CC-Valenz); 1378(S=O Valenz,antisym.); 1212(breit,CF-Valenz); 1123(S=O Valenz,sym.); 1027(C-O Valenz).

^{1}H-NMR-Spektrum von 29 (CCl_4,TMS) :



(170)

δ(ppm) = 1,47(t,J=7Hz,3H,-CH_3); 4,09(q,J=7Hz,2H,-CH_2-); 5,46(s,1H,olefin.H); 7,43(s,5H,Phenyl).

Elementaranalyse von 29 :

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3SF_3$: C 47,14% H 3,96%
Gefunden : C 46,87% H 3,90%

Massenspektrum von 29 :

m/e = 280(M^+,9%); 252(M-C_2H_4,24%); 211(M-CF_3,68%); 183(M-CF_3-C_2H_4,100%); 147(M-SO_2CF_3,48%); 119(M-SO_2CF_3-C_2H_4,76%); 77(C_6H_5,44%).

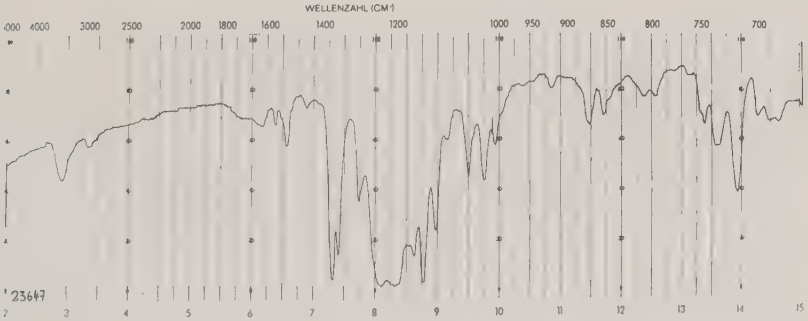
2.3.4 Versuche zur Isolierung des Cyclopentadien-Adduktes eines Bis(perfluoralkansulfonyl)acetylenes.

Addukt 34 :

In einen mit trockenem Stickstoff durchspülten 500ml-3Hals-Rundkolben werden 62,5ml n-BuLi-Lösung (1,6molar in Hexan, 100mmol) und 150ml abs. Ether gegeben. Nun wird bei 0°C 1 Stunde Acetylen eingeleitet, welches durch Kalziumchlorid und eine Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) geleitet wird.

Nach Zugabe von 9ml Cyclopentadien wird innerhalb 4 Stunden unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis eine Lösung von 58,2g (100mmol) Nf_2O 17 (s.2.3.1.3) in 50ml abs. Ether zu getropft. Über Nacht kommt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Im Scheidetrichter wird mit halbkonz.$NaHCO_3$ und zweimal mit halbkonz. NaCl geschüttelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt eine schwarze zähe Masse, die zweimal mit 100ml Petrolether(30-50°C) extrahiert wird. Nach Entfernen des Petrolethers werden durch Reinigung über eine 500ml-Säule (Kieselgel/Benzol) die polymeren Verunreinigungen zum großen Teil entfernt. Durch Zugabe von wenig Petrolether wird die Verbindung im Kühlschrank kristallisiert. Nach Waschen mit wenig kaltem Petrolether und Belassen im Vakuumexikkator über Nacht erhält man 740mg (4 %) eines schwach gelb gefärbten Pulvers (34), Schmp.76-77°C.

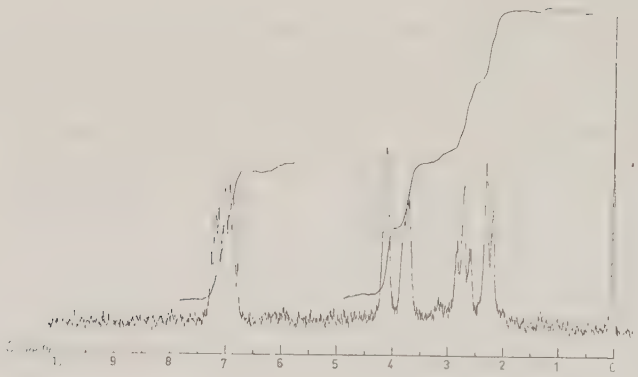
IR-Spektrum von 34 (KBr) :



(171)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3010-2880(CH-Valenz); 1569,1525(C=C Valenz); 1369(S=O Valenz,antisym.); 1220(breit,CF-Valenz); 1142(S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 34 ($CDCl_3$,TMS) :



(172)

δ (ppm) = 2,24(m,2H,-CH_2-); 2,70(m,2H,-CH_2-); 3,73(m,2H, Methin-H); 4,10(m,2H,Methin-H); 6,77-7,23(m,4H,olefin.H).

Elementaranalyse von 34 :

Berechnet für $C_{22}H_{12}O_4S_2F_{18}$: C 35,40% H 1,62%
Gefunden : C 35,46% H 1,61%

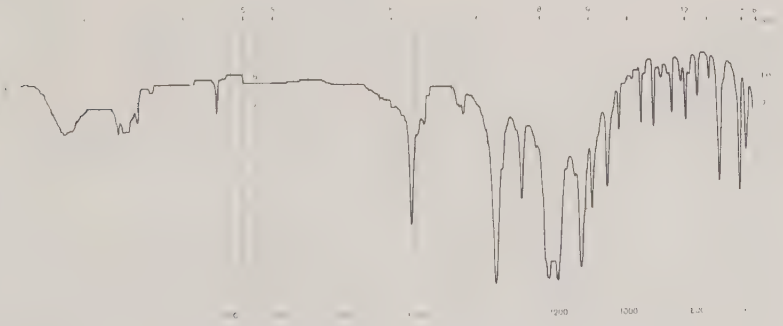
Massenspektrum von 34 :

m/e = 746(M^+,1%); 727(M-F,7%); 527(M-C_4F_9,8%); 462(M-$C_4F_9SO_2H$,25%); 178(M-2 $C_4F_9SO_2H$,100%); 66(C_5H_6,77%).

Addukt 35 :
In einen mit trockenem Stickstoff durchspülten 250ml-3Hals-Rundkolben werden 62,5ml n-BuLi-Lösung (1,6molar in Hexan) 100mmol) und 150ml abs. Ether gegeben. Bei Eiskühlung wird 1 Stunde Acetylen eingeleitet.Das Acetylen wird zuvor durch Kalziumchlorid und eine Kühlfalle (Methanol/Trocken-eis) geleitet. Man lässt die Suspension auf Raumtemperatur kommen. In einem von trockenem Stickstoff durchspülten 500ml-3Hals-Rundkolben werden 28,0g Tf_2O 16 (s.2.3.1.1 , 100mmol) und 150ml abs. Ether durch Eis/Kochsalz -Kühlung auf -20°C gebracht. Nachdem man 9ml Cyclopentadien zuge-

fügt hat, tropft man aus einem mit Stickstoff durchperlten 250ml-Tropftrichter die zuvor dargestellte Suspension von Dilithiumacetylid innerhalb 1 Stunde unter Rühren zu. Man lässt auf Raumtemperatur kommen. In einem Scheidetrichter wird mit halbkonz. $NaHCO_3$ und zweimal mit halbkonz. NaCl geschüttelt. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt. Das schwarze zähe Rohprodukt wird zweimal mit 100ml Petrolether (30-50°C) extrahiert. Nach Entfernen des Petrolethers werden durch Reinigung über eine 500ml-Säule (Kieselgel/$CHCl_3$) die polymeren Verunreinigungen zum großen Teil entfernt. Nach 5 Wochen Stehen mit wenig Petrolether im Kühlschrank wird eine gelbe kristalline Verbindung erhalten, die mit wenig kaltem Petrolether gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuumexikkator erhält man 105mg (1,3%) einer gelben kristallinen Verbindung (35), Schmp. 119-120°C.

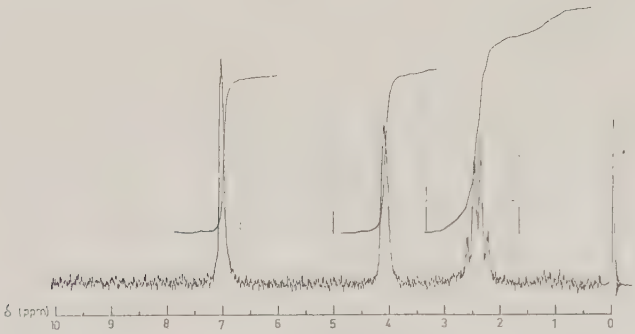
IR-Spektrum von 35 (KBr) :



(173)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3040(=CH Valenz); 3000-2880(CH-Valenz,gesätt.); 2218(C≡C Valenz); 1611(C=C Valenz); 1375(S=O Valenz,antisym.) 1215(breit,CF-Valenz); 1143(S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 35 ($CDCl_3$,TMS) :



(174)

δ (ppm) = 2,43(m,4H,-CH_2-); 4,09(m,4H,Methin-H); 7,02(m, 4H,olefin.H).

Elementaranalyse von 35 :

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4S_2F_6$: C 45,96%, H 2,57%
Gefunden : C 45,40%, H 2,59%

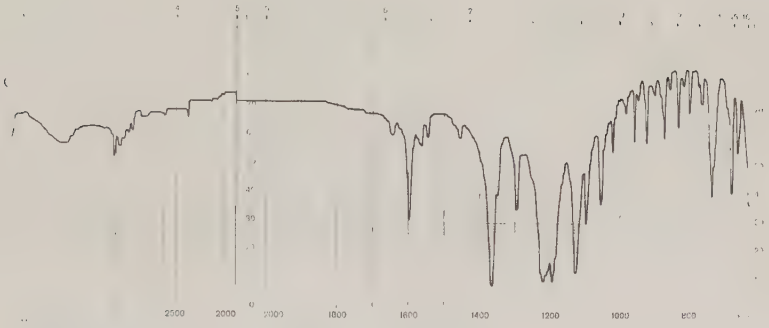
Massenspektrum von 35 :

m/e = 470(M^+,70%); 401(M-CF_3,19%); 336(M-CF_3SO_2H,39%); 202 (M-2CF_3SO_2H,100%); 66(C_5H_6,99%).

Addukt 36 :

Das Addukt 36 wird auf dieselbe Weise dargestellt wie 35 (s.o.). Es wird jedoch bei 0°C gearbeitet. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls wie bei 35 . Man erhält 434mg (4%) einer gelben kristallinen Verbindung (36), Schmp. 77-78°C.

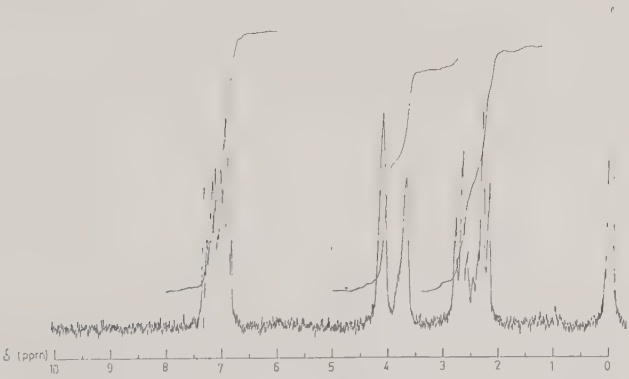
IR-Spektrum von 36 (KBr) :



(175)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3020(=CH Valenz); 2975-2860(CH-Valenz,gesättigt) 1598(C=C Valenz); 1365(S=O Valenz,antisym.); 1207(breit, CF-Valenz); 1127(S=O Valenz,sym.)

^{1}H-NMR-Spektrum von 36 ($CDCl_3$,TMS)



(176)

δ (ppm) = 2,51(m,4H,-CH_2-); 3,72(m,2H,Methin-H); 4,13(m,2H, Methin-H); 7,11(m,4H,olefin.H).

Elementaranalyse von 36 :

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4S_2F_6$: C 43,05% H 2,71%
Gefunden : C 43,15% H 2,72%

Massenspektrum von 36 :

m/e = 446(M^+,6%); 377(M-CF_3,7%); 312(M-CF_3SO_2H,30%); 66 (C_5H_6,42%); 178(M-2CF_3SO_2H,100%).

2.3.5 Synthese von 1-Phenylprop-1-in-3-ylnonaflinat 43

1-Phenylprop-1-in-3-ol 44 [83]:

In einem 500ml-3Hals-Rundkolben werden 21,6g Magnesiumspäne (0,89mol) mit abs. Ether überschichtet. 96,7g Ethylbromid (0,89mol) werden zugetropft (bis zum Anspringen der Reaktion unverdünnt, danach mit 200ml abs. Ether verdünnt). Es wird 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Innerhalb 1/2 Stunde werden 90g Phenylacetylen (0,89mol) zugetropft und 1/2 Stunde unter Rückfluss gekocht. In einem 500ml-Rundkolben werden 100g p-Formaldehyd (4-facher Überschuss) gegeben und auf 190°C erhitzt. Über einen PVC-Schlauch wird der Formaldehyd in das Reaktionsgemisch geleitet. Nach 2 Stunden ist die Umsetzung beendet.(GILMAN-Test [83] auf GRIGNARD-Reagens verläuft negativ). Nun wird auf 350g Eis gegossen. Nach Zusatz von 250ml 30% Schwefelsäure wird eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. In 30 Stunden erhält man 10l Destillat, welches mit Kochsalz gesättigt und (portionsweise) mit insgesamt 1,5l Ether im Scheidetrichter extrahiert. Die Etherphase wird mit festem $NaHCO_3$ und Magnesiumsulfat 1 Stunde gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird über eine kurze VIGREUX-Kolonne destilliert (Kp.85-90°C bei 1,3Pa = 0,01 torr). Man erhält 59g (50%) einer farblosen Flüssigkeit (44). Die Identität des Produktes wird mittels ^{1}H-NMR geprüft.

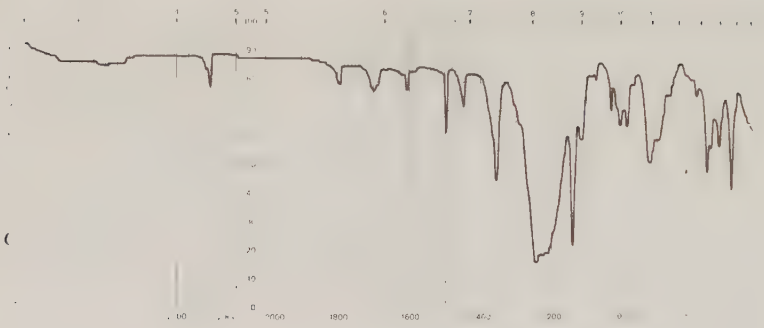
1-Phenyl-3-brompropin 42 [84]

59g (0,45mol) 44 und 4,5g Pyridin (0,06mol) in 100ml abs. Ether werden bei 0°C innerhalb 1/2 Stunde mit 59g PBr_3 (0,22mol) versetzt. Über Nacht wird bei Raumtemperatur gerührt. Im Scheidetrichter wird mit verd.HCl (langsam zugeben), halbkonz.$NaHCO_3$ und halbkonz.NaCl geschüttelt. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt. Destillation über eine kurze VIGREUX-Kolonne (Kp.80-87°C bei 0,7 Pa = 0,005torr) liefert 64,5g (74%) einer schwach gelben Flüssigkeit (42). Die Identität des Produktes wird mittels ^{1}H-NMR geprüft.

1-Phenylprop-1-in-3-ylnonaflinat 43 :

1,95g 42 (10mmol), 5,1g Silbernonaflinat 45 (s.2.3.1.6 , 30% Überschuss), 0,2ml Pyridin (ca.2mmol) und 1 Spatelspitze Magnesiumsulfat werden in 10ml abs. Acetonitril bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss gerührt. Die Reaktion wird mit DC (CCl_4) verfolgt. Nach 2 Tagen wird filtriert, das Filtrat mit 30ml CCl_4 versetzt und in einen Scheidetrichter gegeben. Es wird zweimal mit verd.HCl, zweimal mit halbkonz.NaCl geschüttelt. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird einer zweimaligen Kugelrohrdestillation bei 130°C und 1,3Pa (0,01torr) unterworfen. Man erhält 0,9g (23%) eines leicht gelblichen Öles (43).

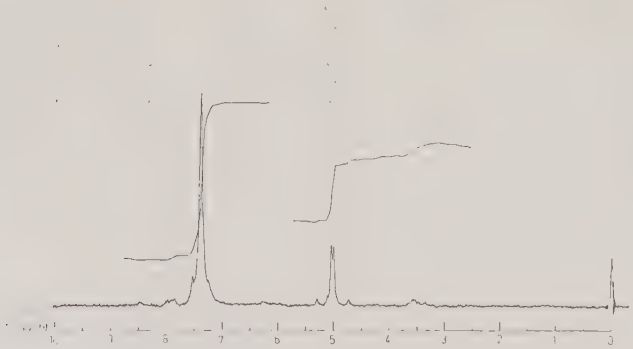
IR-Spektrum von 43 (Film) :



(177)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2220(C≡C Valenz); 1610,1497(aromat.CC-Valenz); 1225(breit,CF-Valenz); 1140(S=O Valenz).

^{1}H-NMR-Spektrum von 43 (CCl_4,TMS) :



(178)

δ (ppm) = 4,99(s,1H,-CH_2-); 5,03(s,1H,-CH_2-); 7,26(s,5H, Phenyl).

Elementaranalyse von 43 :

Berechnet für $C_{13}H_7O_2SF_9$: C 39,21% H 1,77%
Gefunden : C 39,72% H 1,83%

Massenspektrum von 43 :

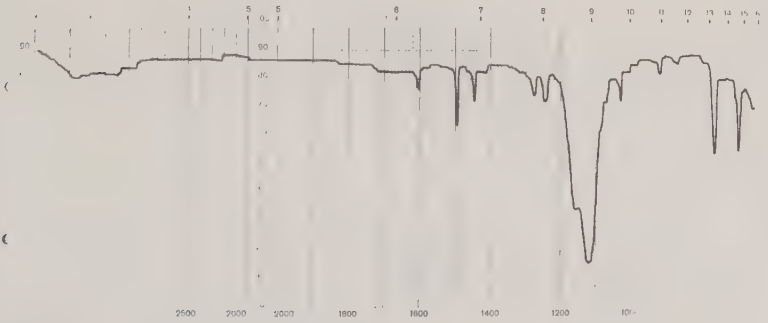
m/e = 398(M^+,2%); 329(M-CF_3,10%); 179(M-C_4F_9,1%); 115 (M-$SO_2C_4F_9$,100%).

2.3.6 Synthese von 1-Phenyl-3-triflylpropadien 47 :

1-Phenylprop-1-in-3-yl(trifluormethansulfid) 46 :

9,4g $AgSCF_3$ (s.2.3.1.7)(45mmol), eine Spatelspitze Magnesiumsulfat und 50ml abs.Acetonitril werden innerhalb 5min. mit 5,9g (30mmol) 42 (s.2.3.5) mit einer Spritze durch ein Septum unter Rühren versetzt. Die Reaktion wird mit DC(CCl_4) verfolgt. Nach 3 Tagen Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss wird filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach Reinigung in einer kurzen Säule (Kieselgel/ CCl_4) und Entfernen des Elutionsmittels erhält man 4,6g (71%) eines schwach gelben Öles (46).

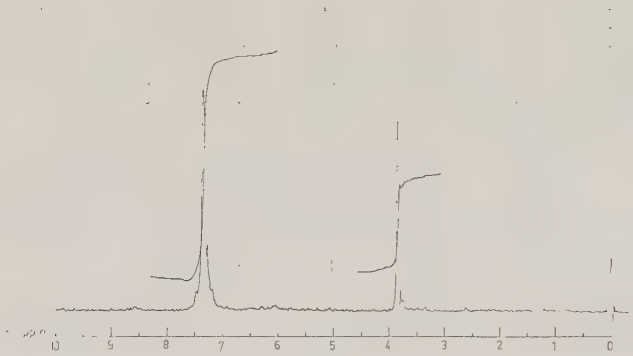
IR-Spektrum von 46 (Film) :



(179)

$\tilde{\nu}$(cm^{-1}) = 2220(C≡C Valenz); 1603,1495(aromat.CC-Valenz); 1120(breit,CF-Valenz);

^{1}H-NMR-Spektrum von 46 (CCl_4,TMS) :



(180)

δ (ppm) = 3,83(s,2H,-CH_2-); 7,32(s,5H,Phenyl).

Elementaranalyse von 46 :

Berechnet für $C_{10}H_7SF_3$: C 55,55% H 3,26%
Gefunden : C 55,39% H 3,18%

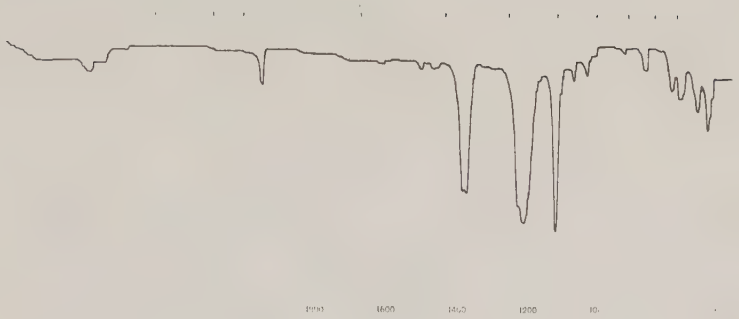
Massenspektrum von 46 :

m/e = 216(M^+,46%); 115(M-SCF_3,100%).

1-Phenyl-3-triflylpropadien 47 :

Zu einer Suspension von 4,6g p-Nitroperbenzoesäure (25mmol) in 15 ml abs.$CHCl_3$ wurde bei 0°C 1,08g 46 (5mmol) in 10ml abs.$CHCl_3$ innerhalb 5min. getropft. Die Reaktion wird mit DC(Benzol) verfolgt. Man rührt bei Nacht bei Raumtemperatur. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt. Durch chromatographische Reinigung in einer 100ml-Säule (Kieselgel/Benzol) erhält man 250mg (20%) eines leicht gelblichen Öles (47).

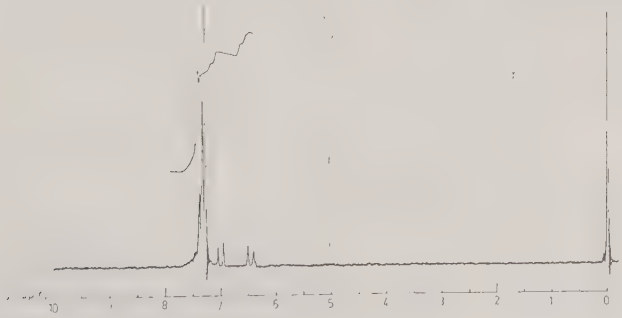
IR-Spektrum von 47 (Film) :



(181)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1946(C=C=C Valenz); 1610,1499(aromat.CC-Valenz) 1377(S=O Valenz,antisym.); 1212(breit,CF-Valenz); 1122 (S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 47 (CCl_4,TMS) :



(182)

δ (ppm) = 6,45(d,J=6Hz,1H,-CH=); 6,98(d,J=6Hz,1H,-CH=); 7,31(m,5H,Phenyl).

Elementaranalyse von 47 :

Berechnet für $C_{10}H_7O_2SF_3$: C 48,39% H 2,84%
Gefunden : C 48,27% H 2,89%

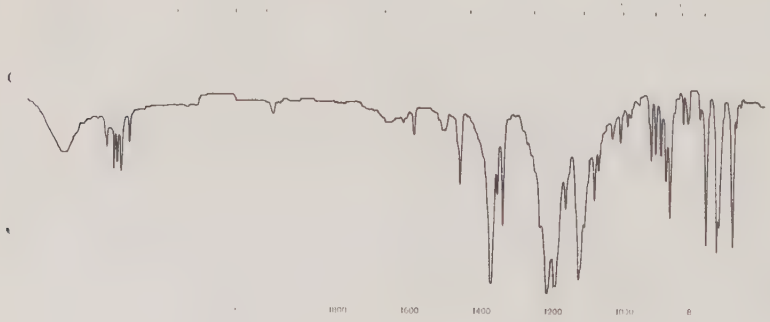
Massenspektrum von 47 :

m/e = 248(M^+,3%); 179(M-CF_3,1%); 115(M-SO_2CF_3,100%).

2.3.7 Addition von Cyclopentadien an 47 :

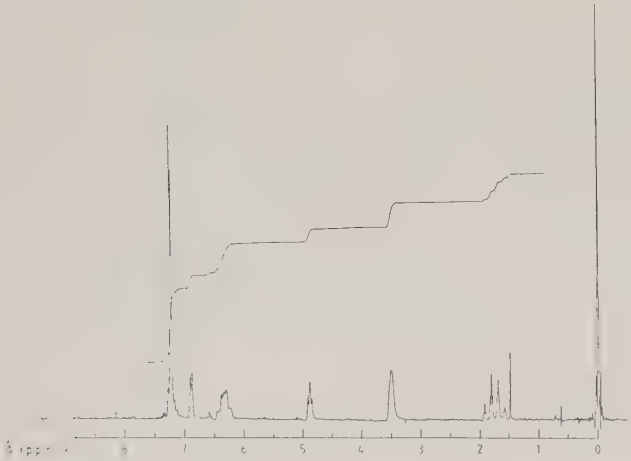
90mg 47 (0,36mmol), gelöst in 1,5ml CCl_4 werden bei Raumtemperatur mit 100mg Cyclopentadien (1,52mmol) versetzt. Die Reaktion wird mit DC(Benzol) verfolgt. Nach 1 Stunde ist die Ausgangsverbindung nicht mehr nachzuweisen. Das Reaktionsgemisch wird nach Stehen im Kühlschrank über Nacht vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird über eine 100ml-Säule (Kieselgel/Benzol) chromatographiert (DC:R_F = 0,42). Noch enthaltene Verunreinigungen, die von Polymerisationsprodukten des Cyclopentadiens herrühren, werden durch Kristallisation aus Petrolether (30-50°C) im Kühlschrank beseitigt. Es wird mit wenig kaltem Petrolether (30-50°C) gewaschen und im Vakuumexikkator getrocknet. Man erhält 40mg (35%) einer weißen kristallinen Verbindung (48), Schmp.69°C.

IR-Spektrum von 48 (KBr) :



(cm^{-1}) = 3100-2900(CH-Valenz); 1655(breit,C=C Valenz); 1587,1503(aromat.CC-Valenz); 1373(S=O Valenz,antisym.); 1205(breit,CF-Valenz); 1125(S=O Valenz,sym.).

^{1}H-NMR-Spektrum von 48($CDCl_3$,TMS,80MHz) :



(183)

δ (ppm) = 1,76(m,2H,$-CH_2-$); 3,54(m,2H,-CH); 4,91(m,1H,TfCH) 6,36(m,2H,HC=CH); 6,92(m,1H,>C=CH); 7,27(s,Phenyl,Integration von $CHCl_3$ überlagert).

Elementaranalyse von 48 :

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2SF_3$:	C 57,32%	H 4,17%
Gefunden :	C 57,21%	H 4,20%

Massenspektrum von 48 :

m/e = 314(M^+,17%); 181(M-SO_2CF_3,100%); 115(M-SO_2CF_3-C_5H_6, 61%); 77(C_6H_5,13%); 66(C_5H_6,14%).

Literatur :

1) T.Gramstad und R.N.Haszeldine,J.Chem.Soc.1957,4069
2) F.G.Bordwell,N.R.Vanier,W.S.Matthews,J.B.Hendrickson und P.L.Skipper,J.Amer.Chem.Soc.97,7160(1975)
3) R.L.Hansen,J.Org.Chem.30,4322(1965)
4) A.Streitwieser jr.,C.L.Wilkins und E.Kiehlman,J.Amer. Chem.Soc.90,1598(1968)
5) L.R.Subramanian und M.Hanack, Chem.Ber.105,1465(1972)
6) L.R.Subramanian und M.Hanack, J.Chem.Educ.52,80(1975)
7) M.Hanack,Acc.Chem.Res.3,209(1970)
8) J.B.Hendrickson,A.Giga und J.Wareing,J.Amer.Chem.Soc.96, 2275(1974)
9) P.J.Stang und A.G.Anderson,J.Org.Chem.41,781(1976)
10) J.B.Hendrickson und P.K.Skipper,Tetrahedron32,1627(1976)
11) C.Harzdorf,J.Meußdörffer,H.Niederprüm und M.Wechsberg, Liebigs Ann.Chem.1973,33
12) J.B.Hendrickson,D.D.Sternbach und K.W.Bair,Acc.Chem.Res. 10,306(1977)
13) T.I.Pavlik,U.S.Patent 3,420,877(7.1.1969)
14) R.N.Haszeldine und J.M.Kidd,J.Chem.Soc.1955,2901
15) C.A.Burton und J.M.Shreeve,Inorg.Chem.16,1039(1977)
16) R.J.Koshar und R.A.Mitsch,U.S.Patent 3,776,960(1973)
17) R.J.Koshar und R.A.Mitsch,J.Org.Chem.38,3358((1973)
18) T.J.Brice und P.W.Trott,U.S.Patent 2,732,398(1956)
19) T.Gramstad und R.N.Haszeldine,J.Chem.Soc.1956,173
20) G.van Dyke Tiers,J.Org.Chem.28,1244(1963)
21) J.Burdon,I.Farazmand,M.Stacey und J.C.Tatlow,J.Chem.Soc. 1957,2574
22) J.B.Hendrickson und R.Bergeron,Tetrahedron Lett.1973, 4607
23) F.Effenberger und K.E.Mack,Tetrahedron Lett.1970,3947
24) J.B.Hendrickson und K.W.Bair,J.Org.Chem.42,3875(1977)
25) J.F.Harris jr., J.Org.Chem.32,2063(1967)
26) I.L.Knunyants,I.N.Rozkhov,A.M.Aleksandrov,und L.M.Yagupolskii,J.Gen.Chem.USSR37,1210(1967);übersetzt aus Zh. Obshch.Khim.37,1277(1967)

27) Y.V.Samusenko,A.M.Aleksandrov und L.M.Yagupolskii,Ukr. Khim.Zh.41,397(1975)
28) H.J.Emeléus und D.E.McDuffie,J.Chem.Soc.1961,2597
29) L.M.Yagupolskii und N.V.Kondratenko,J.Gen.Chem.USSR 39, 1719(1969); übersetzt aus Zh.Obshch.Khim.39,1755(1969)
30) V.V.Orda,L.M.Yagupolskii,V.F.Bystrov und A.U.Stepanyants, J.Gen.Chem.USSR35,1631(1965); übersetzt aus Zh.Obshch. Khim.35,1628(1965)
31) D.C.Remy,K.E.Rittle,C.A.Hunt und M.B.Freedman,J.Org. Chem.41,1644,1976)
32) L.M.Yagupolskii,N.V.Kondratenko und V.P.Sambur,Synthesis 1975,721
33) L.M.Yagupolskii,I.I.Maletina,N.V.Kondratenko und V.V.Orda, Synthesis 1978,835
34) R.L.Dannley und R.G.Taborsky,J.Org.Chem.12,1275(1957)
35) W.A.Sheppard,J.Org.Chem.,29,895(1964)
36) S.Andreades,J.F.Harris jr. und W.A.Sheppard,J.Org.Chem. 29,898(1964)
37) R.Boberg,G.Winter und J.Moos, Liebigs Ann.Chem.1958,616
38) W.E.Truce,G.H.Birum und E.T.McBee, J.Amer.Chem.Soc.74, 3594(1952)
39) O.Scherer,Angew,Chem.52,457(1939)
40) E.H.Man,D.D.Koffman und E.L.Mutterties,J.Amer.Chem.Soc. 81,3575,(1959)
41) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage,Band12,Teil2,S.32
42) G.A.R.Brandt,H.J.Emeléus und R.N.Haszeldine,J.Chem.Soc. 1952,2198
43) C.W.Tullock und D.D.Koffman, J.Org.Chem.25,2016(1960)
44) C.M.Suter,"The Organic Chemistry of Sulfur", J.Wiley& Sons,New York 1948,S.658
45) Houben-Weyl,Methoden der organischen Chemie, Bd.IX, Thieme-Verlag Stuttgart,1955
46) S.Oae (Editor),"Organic Chemistry of Sulphur",Pergamon Press, New York 1977,S.527ff
47) R.S.Glass und D.L.Smith,J.Org.Chem.39,3712(1974)
48) L.M.Yagupolskii,A.G.Panteleimonov und D.D.Orda,J.Gen.

Chem.USSR 34, 3498(1964)
49) L.M.Yagupolskii, Tetrahedron Lett. 1975,4413
50) K.Laping, Diplomarbeit Tübingen 1976
51) K.Laping, Dissertation Tübingen 1979
52) M.Hanack und K.Laping, Tetrahedron Lett.1977,4493
53) M.Hanack und K.Laping, Tetrahedron Lett.1979,1309
54) A.Kühnle, Diplomarbeit Tübingen 1977
55) M.Hanack und A.Kühnle, Tetrahedron Lett.1977,3249
56) A.Kühnle, Dissertation Tübingen 1979
57) E.Ciganek,J.Amer.Chem.Soc.89,1454(1967)
58) T.Stoll, Diplomarbeit Tübingen 1977
59) M.Hanack und T.Stoll, unveröffentlichte Ergebnisse
60) J.Matel und Ch.Huynh,Bull.Soc.Chim.Fr.1967,985
61) J.Sauer, Angew.Chem.79,76(1967)
62) G.Maneke und H.Schenk,Chem.Ber.104,3395(1971)
63) R.Gompper und G.Seybold,Angew.Chem.80,804(1968)
64) R.Gompper, S.Mensch und G.Seybold,Angew.Chem.87,711 (1975)
65) M.S.Kharasch,J.Amer.Chem.Soc.60,882(1938)
66) H.Reinheimer, J.Moffat und P.M.Maitlis, J.Amer.Chem. Soc.92,2285(1970)
67) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Bd.XVI,Teil1,S.131
68) W.Reppe und W.J.Schweckendiek,Liebigs Ann Chem.560,104 (1948)
69) Y.Vo Quang, Liebigs Ann.Chem.7,785(1962)
70) R.H.Wiley(Editor),"The Chemistry of Heterocyclic Compounds",Bd.22,S.26(1967)
71) J.Bastide und J.Lemartre,Bull.Soc.Chim.Fr.1971,1336
72) F.Arndt,Org.Synth.,Coll.Vol.II,165 (Editor:A.H.Blatt)
73) N.E.Searle,Org.Synth.,Coll.Vol.IV,424(Editor:A.H.Blatt)
74) H.H.Immhoffen,H.Pommer und E.Meth,Liebigs Ann.Chem.565, 45(1949)
75) R.K.Ingham und W.D.Huntsman,Chem.Abstr.64,3580g(1965)
76) M.M.Midland,J.Org.Chem.40,2250(1975)
77) M.Corbellini und L.Turner,Chem. Abstr.54,1925(1960)
78) H.G.Viehe,Chem.Ber.92,3064(1959)
79) L.Brandsma,"Preparative Acetylenic Chemistry", Elsevier

Publ.Company(1971)
80) W.Ziegenbein,"Einführung der Äthinyl- und Alkingruppe in organische Verbindungen",Verlag Chemie,Weinheim(1963)
81) A.H.Blatt(Editor),Org.Synth.,Coll.Vol.IV,404(1948)
82) Houben-Weyl,Methoden der organischen Chemie,V/2a,S991ff, (1977)
83) A.H.Blatt(Editor),Org.Synth.,Coll.Vol.I,S.188(1948) (Analogvorschrift)
84) Tchao Yin Lai,Bull.Soc.Chim.Fr.(4)53,1533(1933)
85) G.Smith und C.J.M.Stirling,J.Chem.Soc.(C)1971,1530
86) M.W.Rathke und D.Sullivan,Tetrahedron Lett.1972,4249
87) J.B.Hendrickson,R.Bergeron,A.Giga und D.Sternbach, J.Amer.Chem.Soc.95,10(1973)
88) A.H.Blatt(Editor),Org.Synth.,Coll.Vol.II,310(1948)
89) A.H.Blatt(Editor),Org.Synth.,Coll.Vol.I,355(1948)

Lebenslauf :

Am 27.11.1950 wurde ich, Friedrich Wilhelm Massa, in Sigmaringen als jüngster von drei Brüdern geboren. Aufgewachsen bin ich in Mengen, wo mein Vater Karl Massa als Studienrat mit seiner Frau Gertrud geb. Lorenz wohnhaft war. Seit meinem fünften Lebensjahr wohnte ich in Riedlingen an der Donau, wo ich 1957 in die Grundschule eintrat. Von 1961 bis 1969 besuchte ich das Kreisgymnasium in Riedlingen, wo ich am 7.6.1969 das Reifezeugnis erhielt. Im Wintersemester 1969/70 begann ich an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen das Chemiestudium. Am 15.3.1972 bestand ich die Diplom-Vorprüfung. Die mündliche Diplom-Hauptprüfung legte ich am 22.7.1975 ab. Von Oktober 1975 bis Oktober 1976 erstellte ich am Institut für Organische Chemie die Diplomarbeit mit dem Titel "Reaktive Acetylen-Sulfone" unter Anleitung von Prof.Dr.M.Hanack. Die vorliegende Dissertation wurde ebenfalls unter Anleitung von Prof.Dr.M.Hanack in der Zeit von Oktober 1976 bis Februar 1980 angefertigt. Am 8.9. 1978 heiratete ich Margarethe Schweickert aus Karlsruhe.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten Bayer, Braun, Breitmaier, Gönnenwein, Häfelinger, Kemmler-Sack, Kraus, Krüger, Lindner, Mauser, Meier, E.Müller, Oelkrug, Opitz, Pracht, Rüdorff, Rundel, Seelig, Stegmann, Stumpp, Suhr, Schweizer, Zeil.